

Synthese, Phasenanalyse, Einkristallzüchtung und  
Charakterisierung der neuartigen tetragonalen Bronze  
Calcium-Barium-Niobat (CBN)

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Markus Eßer**

aus Ratingen

Köln 2003

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Mühlberg

Prof. Dr. L. Bohaty

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Strukturchemie der Perowskite und der Wolframbronzen</b>	<b>3</b>
2.1 Perowskit und seine Varianten	3
2.2 Nicht kubische Wolframbronzen	4
2.3 Die Kristallchemie der tetragonalen Bronzen	7
2.4 Kristallchemische Besonderheiten von Calcium-Barium-Niobat (CBN)	8
<b>3 Physikalische Eigenschaften der Wolframbronzen</b>	<b>10</b>
<b>4 Kristallisation von tetragonalen Bronzen aus Schmelzlösungen</b>	<b>13</b>
4.1 Schmelzlösungsmittel und TSSG-Züchtung	13
4.2 Abkühlversuche zur Phasenanalyse	15
<b>5 Einkristallzüchtung von Calcium-Barium-Niobat</b>	<b>19</b>
5.1 Das Czochralski-Verfahren	19
5.2 Experimentelles	20
<b>6 Charakterisierung von einkristallinem Calcium-Barium-Niobat</b>	<b>24</b>
6.1 Bestimmung der Ca/Ba-Zusammensetzung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	24
6.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	25
6.2.1 Bestimmung des optischen Charakters	27
6.2.2 Baufehler in CBN-28	27
6.3 Thermoanalyse	28
6.4. Bestimmung der Phasenübergangstemperatur	33
6.4.1 Dielektrische Messungen	33
6.4.2 Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung	34
6.4.3 Dilatometrie	38
6.4.4 Differentielle Raster-Kalorimetrie (DSC)	39
6.4.5 Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur vom Ca/Ba-Verhältnis	39
6.4.6 Zusammenfassung	40
6.5 Härtemessungen	41
6.6 Dichtebestimmung	45
6.7 Absorptionsmessungen	46
6.8 Brechwertbestimmung	46
6.9 Einkristallstrukturbestimmung und hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD)	49
6.9.1 Einkristallstrukturbestimmung an Kristalliten von CBN-25 aus Borat-Schmelzlösungen	49
6.9.2 Einkristallstrukturbestimmung von CBN-28 mit dem Imaging-Plate-Diffraktometer	51
6.9.3 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie	53

<b>7 Tetragonale Bronzen im Phasenfeld Calciumniobat – Strontiumniobat – Bariumniobat</b>	<b>55</b>
7.1 Erdalkaliniobate $M^{II}Nb_2O_6$ ; $M = Ca, Sr, Ba$	55
7.2 Binäres System $Ca_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ (CSN)	56
7.3 Binäres System $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN)	56
7.4 Binäres System $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN)	57
7.5 Ternäres System $Ca_xSr_yBa_{1-x-y}Nb_2O_6$ (CSBN)	57
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>59</b>
<b>9 Anhang</b>	<b>62</b>
9.1 Verwendete Chemikalien	62
9.2 Verwendete Geräte	62
9.3 Verwendete Computerprogramme	63
9.4 Durchgeführte Versuche	63
9.4.1 Abkühlversuche aus boratischen Lösungsmitteln	63
9.4.2 Abkühlversuche aus anderen Lösungsmitteln	64
9.4.3 Einkristallzüchtung von CBN	65
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>66</b>
<b>Danksagung</b>	<b>75</b>
<b>Erklärung</b>	<b>77</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>Abstract</b>	<b>79</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Materialgruppe der sogenannten *tetragonalen Wolframbronzen* stellt aufgrund der Vielzahl ihrer Vertreter und der interessanten physikalischen Eigenschaften dieser oxidischen Verbindungen ein reizvolles Forschungsgebiet dar. Stammverbindung der Gruppe ist die *tetragonale Kaliumwolframbronze*  $K_xWO_3$ , deren Strukturtyp sich aus der bekannten Perowskit-Struktur durch formales Verkippen der Sauerstoffoktaeder und Vergrößerung der  $a$ -Gitterkonstante in einer Richtung ableiten lässt. Hierdurch entstehen drei verschieden große Lückentypen, welche entsprechend vielfältig mit Elementen unterschiedlicher Wertigkeit besetzt werden können. Zu den tetragonalen Bronzen zählen so neben den „klassischen“ metallisch glänzenden und elektrisch leitenden Verbindungen wie  $K_xWO_3$  ( $x = 0,475$  bis  $0,57$ ) auch Phasen wie das Strontium-Barium-Niobat ( $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  mit  $x = 0,2$  bis  $0,8$ ), welches einen nahezu farblosen elektrischen Isolator darstellt. Letztere Verbindungen kristallisieren bei Raumtemperatur häufig in azentrischen und polaren Punktsymmetriegruppen wie  $4mm$  oder  $mm2$  und zeigen aufgrund ihrer starken Ferroelektrizität hochinteressante Effekte, welche auch für vielfältige Anwendungen genutzt werden können. SBN selbst besitzt z. B. einen der größten bekannten elektrooptischen Koeffizienten und wird als Medium für holographische Massenspeicher in der Datenverarbeitung diskutiert. Der Vertreter Kalium-Lithium-Niobat (KLN) kann demgegenüber als effektiver Frequenzverdoppler von infrarotem in blaues Laserlicht dienen. Aufgrund der sehr komplexen kristallchemischen Verhältnisse in den tetragonalen Wolframbronzen unterscheiden sich die ferroelektrischen Eigenschaften von denen herkömmlicher Ferroelektrika. So erfolgt der ferroelektrische Phasenübergang hier nicht bei einer scharf definierten Temperatur, sondern ist über einen relativ breiten Temperaturbereich „verschmiert“ (Relaxor-Ferroelektrikum). Neben diesen noch nicht vollständig verstandenen Phänomenen machen weitere Eigenschaften wie etwa das aufgrund einer oft großen Phasenbreite relativ komplizierte Züchtungsverhalten die Substanzgruppe reizvoll für die Grundlagenforschung. Die Schmelztemperaturen der tetragonalen Bronzen sind in der Regel hoch ( $\approx 1000\text{ °C} \leq T_s \leq 1600\text{ °C}$ ). Die bislang größten Erfahrungen hinsichtlich der Züchtbarkeit sowie detaillierte Kenntnisse der Eigenschaften besitzt man von Strontium-Barium-Niobat der Zusammensetzung  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$  (SBN-61). Die ferroelektrische Phasenübergangstemperatur liegt hier mit  $79\text{ °C}$  allerdings relativ niedrig, was die Anwendbarkeit der Verbindung für optische oder elektronische Bauteile im Hochtemperaturbereich erheblich einschränkt. Das Auffinden einer tetragonalen Bronzephase mit ähnlich guten ferroelektrischen Eigenschaften, aber höherer Phasenübergangstemperatur wäre daher wünschenswert.

Folgende Überlegungen erweisen sich in diesem Zusammenhang als zielführend:

- Es soll ein „schneller“ experimenteller Zugang zu noch nicht als Einkristall beschriebenen tetragonalen Bronzen gefunden werden. Zur Umgehung der hohen Züchtungstemperaturen aus der Schmelze werden die Phasen aus einem Schmelzlösungsmittel bei Temperaturen unterhalb von  $1250\text{ °C}$  kristallisiert. Diese Temperatur stellt die obere Belastungsgrenze des verwendeten Ofenmaterials dar. Als geeignete Lösungsmittel werden „arteigene“ Borate vorgeschlagen. Durch diese Experimente können grundlegende Aussagen zu Existenzbereich, Schmelzverhalten und Kristallisierbarkeit der jeweiligen Bronzen gemacht werden.

• Da die tetragonale Bronze Strontium-Barium-Niobat existiert, liegt die Vermutung nahe, dass es eine ähnliche Phase mit dem homologen Erdalkalimetall Calcium und Barium geben könnte. Aus später näher erläuterten kristallchemischen Gründen sollte dieses Calcium-Barium-Niobat  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN) im Bereich von  $x(\text{Ca}) = 0,2$  bis  $0,4$  existieren. Literaturrecherchen [Ismailzade, 1960, Smolenskii et al., 1959] bestätigen diese Vermutung. CBN ist bislang nicht als Einkristall bekannt und daher für eine nähere Untersuchung besonders interessant.

Ziel dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs *Azentrische Kristalle* gefördert wurde, ist:

- die Synthese einer eindeutig charakterisierten „neuen“ Bronze phase,
- die Bestimmung des Existenzbereichs der Bronze und die thermische Analyse,
- die Einkristallzüchtung (nach Czochralski)
- und die grundlegende Charakterisierung der an den einkristallinen Zustand geknüpften Eigenschaften.

Zur Einführung wird in Kapitel 2 die Kristallstruktur der tetragonalen Bronzen und verwandter Verbindungen erläutert und ihre Abstammung von der bekannten Perowskitstruktur dargestellt. Weiterhin wird die komplexe Kristallchemie dieser Verbindungen und die Konsequenzen hinsichtlich der Vielzahl möglicher tetragonaler Bronzen unterschiedlichen Typs vorgestellt. Kapitel 3 ist den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Wolframbronzen und den hieraus resultierenden potentiellen Anwendungen gewidmet. Kapitel 4 erläutert die experimentelle Vorgehensweise zur Synthese von CBN und anderen tetragonalen Bronzen aus geeigneten Lösungsmitteln. Diese Experimente sind als Vorversuche anzusehen, welche wichtige Informationen im Vorfeld eines Einkristallzüchtungsversuchs liefern. Aus boratischen Schmelzlösungen konnten Kristallite von Calcium-Barium-Niobat erhalten werden, deren Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und DTA Aussagen zum Existenzfeld der Phase CBN bzw. zum thermischen Verhalten von Kristallen unterschiedlicher Zusammensetzung ermöglichen. Bei der in Kapitel 5 beschriebenen Einkristallzüchtung aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren konnten große Einkristalle von CBN erhalten werden, welche den typischen Habitus der tetragonalen Bronzen besitzen. Im darauffolgenden Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der grundlegenden Eigenschaften des so erhaltenen einkristallinen Materials präsentiert. Kapitel 7 gibt eine Übersicht zu den tetragonalen Bronzen im Phasenfeld Calciumniobat – Strontiumniobat – Bariumniobat. Hierbei werden vorhandene Literaturdaten und experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit verwertet.

## Kapitel 2

# Strukturchemie der Perowskite und der Wolframbronzen

## 2.1 Perowskit und seine Varianten

Eine große Gruppe oxidischer Verbindungen ist strukturell durch ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Sauerstoffoktaeder gekennzeichnet. Jeder Oktaeder ist hier über alle sechs Ecken mit jeweils sechs anderen Oktaedern verbunden. Im Zentrum der Oktaeder befindet sich ein Übergangsmetallatom wie beispielsweise Titan, Niob oder Wolfram (Oktaederbildner). Aufgrund der hohen formalen Ladung der Oktaederbildner (+4 bis +6) weist die Sauerstoff-Metall-Bindung innerhalb des Netzwerks stark gerichtete (kovalente) Anteile auf. Da die Oktaeder zueinander verschiedene Winkel ( $180^\circ$  und kleiner) einnehmen können, existieren unterschiedlich große Lücken, welche teilweise oder ganz mit sogenannten „Gastionen“ in hohen Koordinationszahlen (z. B. 12) besetzt werden können. Als Gastionen fungieren große Kationen mit niedriger Formalladung (Alkali-, Erdalkali- und Lanthanoidionen), so dass hier ein hauptsächlich ionischer (elektrovalenter) Bindungscharakter vorliegt. Die entstehenden komplexen Oxide enthalten somit sowohl kovalente (in den Oktaedernetzen), als auch ionische Bindungsanteile (zwischen Sauerstoff und den großen Kationen).

Die Perowskit-Struktur ( $A^{[12]}B^{[6]}O_3$ , z. B.  $SrTiO_3$  bei Raumtemperatur) kann als kubisch dichteste Packung der Sauerstoffatome und des großen Kations A (z. B. Sr) aufgefasst werden, in der  $\frac{1}{4}$  der Oktaederlücken mit den kleinen Kationen B (z. B. Ti) besetzt sind. Hierbei befindet sich Kation B nur in den Lücken, welche ausschließlich von Sauerstoffatomen gebildet werden. Das Kation A vertritt zwei Sauerstoffatome der kubisch dichtesten Packung, welche auf gegenüberliegenden Würfelflächen liegen und ist von 12 Sauerstoffnachbarn umgeben, wogegen das Kation B oktaedrisch koordiniert ist.

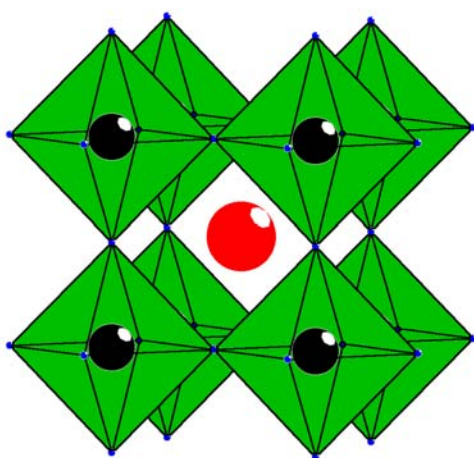


Abb. 2.1.1: Der Perowskit-Typ  
 $A^{[12]}B^{[6]}O_3$

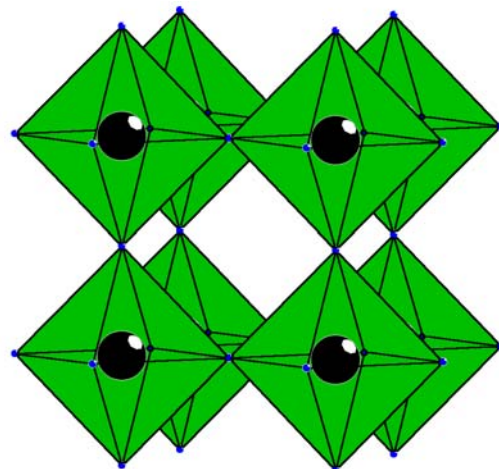


Abb. 2.1.2: Der  $ReO_3$ -Typ

Der Name *Perowskit* leitet sich vom Mineral  $\text{CaTiO}_3$  ab. Dieses Mineral kristallisiert allerdings orthorhombisch bei Raumtemperatur, ist aber Namensgeber der gesamten Substanzgruppe.

Vom Perowskit-Typ leiten sich zahlreiche Defekt- und Deformationsvarianten ab. Beim idealen Perowskit ist die 12-fach koordinierte A-Position vollständig besetzt und der Winkel zwischen den Typ-B-Atomen und den Sauerstoffatomen einer B-O-B-Baugruppe beträgt  $180^\circ$ . Bleibt ein Teil der A-Lücken unbesetzt, resultiert die Struktur der perowskitischen (kubischen) Wolframbronzen (PTB). Ist die A-Position unter Beibehaltung des  $180^\circ$ -Winkels zwischen den Typ-B- und O-Atomen vollständig leer, spricht man vom  $\text{ReO}_3$ -Typ.

Die *kubischen Wolframbronzen* können somit als Zwischenglied der Perowskit- und  $\text{ReO}_3$ -Struktur aufgefasst werden. Neben diesen reinen Defektvarianten existieren Strukturtypen, welche durch gegenseitige Verkipfung der  $\text{BO}_6$ -Oktaeder gebildet werden (Deformationsvarianten). Im einfachsten Fall wird hierbei nur die große A-Lücke des Perowskits sukzessive durch Erniedrigung des Bindungswinkels zwischen Typ-B- und Sauerstoffatomen verkleinert. Über das Zwischenglied des  $\text{VF}_3$ -Typs (Winkel V-F-V =  $150^\circ$ ) erhält man auf diese Weise die dichtere Packung des  $\text{RhF}_3$ -Typs (Winkel Rh-F-Rh =  $132^\circ$ ).

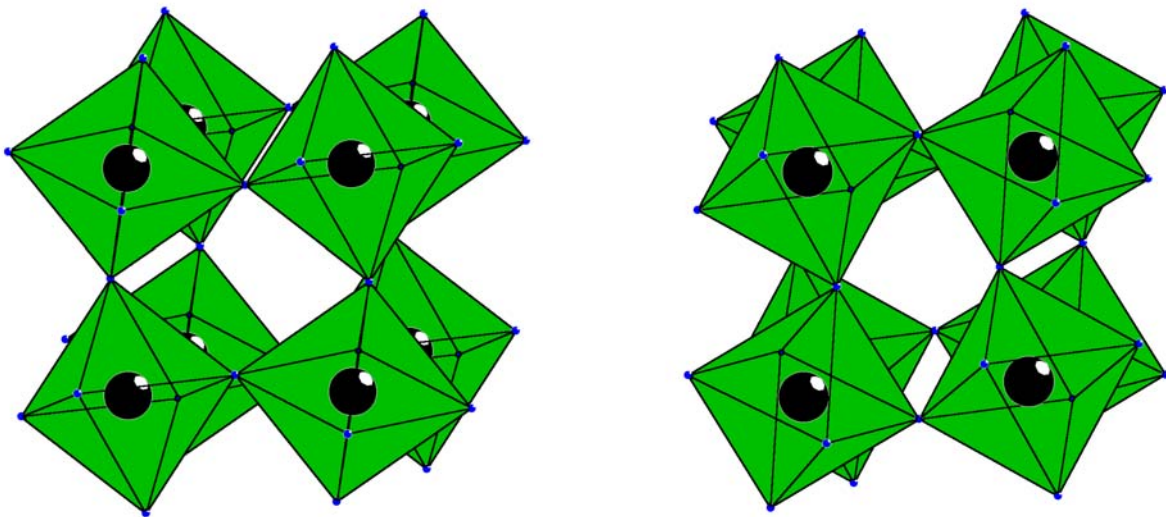
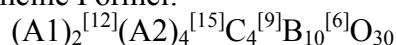


Abb. 2.1.3:  $\text{VF}_3$ - (links) und  $\text{RhF}_3$ -Typ

## 2.2 Nicht kubische Wolframbronzen

Erfolgt die Verzerrung der Perowskitstruktur durch formales Verkippen der Oktaeder derart, dass in einer oder mehreren Richtungen vergrößerte Elementarzellen mit völlig neuen Lückentypen entstehen, spricht man je nach Symmetrie von tetragonalen, hexagonalen oder orthorhombischen („intergrowth“) Wolframbronzen. *Tetragonale Wolframbronzen* (tetragonal tungsten bronzes = TTB) leiten sich von der Stammverbindung  $\text{K}_x\text{WO}_3$  ( $0,475 < x < 0,57$ ) ab und lassen sich durch die allgemeine Formel:



beschreiben. Die Elementarzelle der TTB enthält 10 Sauerstoffoktaeder und insgesamt 10 verschieden koordinierte Lücken. Zwei Lücken mit quadratischem Querschnitt (A1) entsprechen der A-Lücke der Perowskite, daneben existieren vier große A2-Lücken mit fünfeckigem und vier kleine C-Lücken mit dreieckigem Querschnitt. Gegenüber der Gitterkonstanten  $a_0$  des kubischen Perowskits ist die  $a$ -Gitterkonstante in der Elementarzelle



der TTB um den Faktor  $\sqrt{10}$  verlängert. Mit  $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$  folgt aus dem fcc-Gitter des Sauerstoffs im Perowskit eine a-Gitterkonstante  $a_0 \approx 3,96 \text{ \AA}$ . Damit ergibt sich für  $a_{\text{TTB}} \approx \sqrt{10} \cdot a_{\text{Per}} \approx 12,52 \text{ \AA}$ . Der Betrag der c-Gitterkonstante der TTB entspricht hingegen etwa der Länge der a-Gitterkonstanten des Perowskits ( $c_{\text{TTB}} \approx a_{\text{Per}} \approx 3,96 \text{ \AA}$ ). Die Gitterkonstanten der realen TTB liegen mit geringen Schwankungen in diesem theoretisch berechneten Bereich (Tabelle 2.2.1). Man unterscheidet TTB mit „größeren“ Gitterkonstanten ( $a > 12,5 \text{ \AA}$ ,  $c > 3,95 \text{ \AA}$ ) von solchen mit „kleineren“ Gitterkonstanten [Neurgaonkar et al., 1986]. TTB mit „größeren“ Gitterkonstanten wachsen quaderförmig und bilden vier große Facetten aus, während die TTB mit „kleineren“ Gitterkonstanten einen zylindrischen Habitus mit 24 Facetten aufweisen.

Tetragonale Bronze	Gitterkonstante a (Å)	Gitterkonstante c (Å)
$\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (KLN)	12,580	4,015
$(\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (PBN-60)	12,576	3,978
$\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (BSKNN)	12,560	3,973
$\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (SKN)	12,470	3,939
$(\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (CBN-28) [diese Arbeit]	12,449	3,958
$(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (SBN-60)	12,467	3,937

Tab. 2.2.1: Gitterkonstanten einiger TTB [Neurgaonkar et al., 1986]

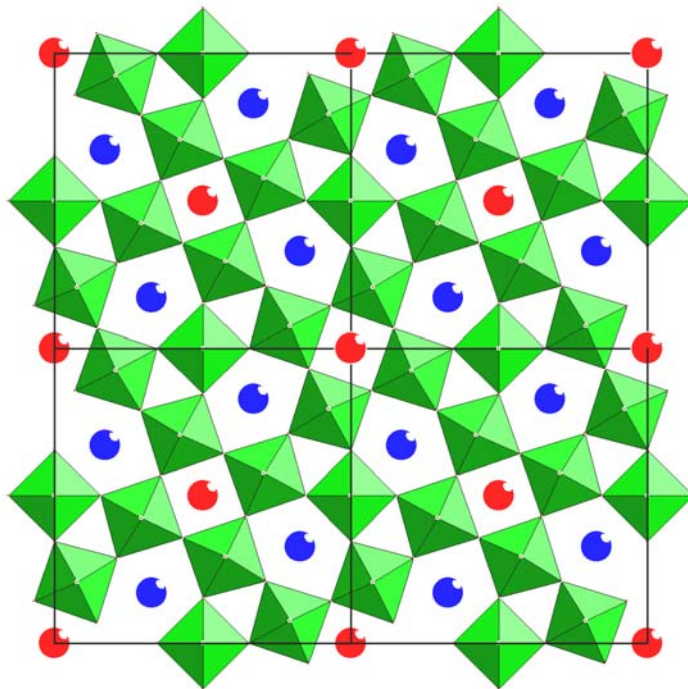


Abb. 2.2.1: Grundanordnung der tetragonalen Wolframbronze

Mit sehr großen Gastionen ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) wird die Struktur der *hexagonalen Wolframbronzen* (HTB) gebildet, deren Stammverbindung das  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  ( $x_{\text{max}} = 0,33$ ) ist. Die Elementarzelle der HTB enthält drei Sauerstoffoktaeder, eine große A-Lücke mit hexagonalem und zwei kleine C-Lücken mit dreieckigem Querschnitt. Die allgemeine Formel der HTB ist  $\text{A}^{[u]}\text{C}_2^{[9]}\text{B}_3^{[6]}\text{O}_9$  mit  $u = 12+8+2$ . Die Koordinationszahl 12+8+2 ist nur bei den HTB bekannt und damit einzigartig in der Kristallchemie. Die Beträge der a- und c-Gitterkonstanten der hexagonalen Wolframbronze sind ungefähr gleich groß (Tabelle 2.2.2).

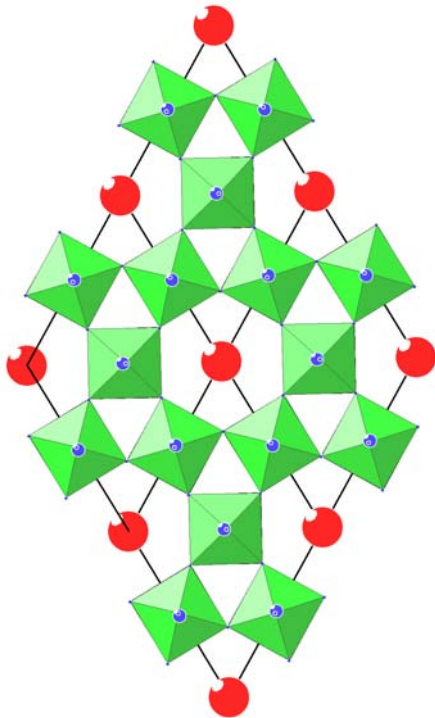


Abb. 2.2.2: Die hexagonale Wolframbronze

Hexagonale Bronze	Gitterkonstante a (Å)	Gitterkonstante c (Å)
$\text{Cs}_{0,32}\text{WO}_3$	7,412	7,598
$\text{RbNbW}_2\text{O}_9$	7,390	7,640
$\text{RbTaW}_2\text{O}_9$	7,350	7,730
$\text{KNbW}_2\text{O}_9$	7,310	7,790
$\text{KTaW}_2\text{O}_9$	7,300	7,620

Tab. 2.2.2: Gitterkonstanten einiger HTB [Smolenskii et al., 1963]

Die orthorhombischen „*intergrowth*“-Wolframbronzen sind eine Variante der HTB, bei denen das sich periodisch wiederholende Motiv der hexagonalen Bronze durch eine definierte Zahl von im Stil der  $\text{VF}_3$ -Struktur gegeneinander verkippten Oktaederketten getrennt ist.

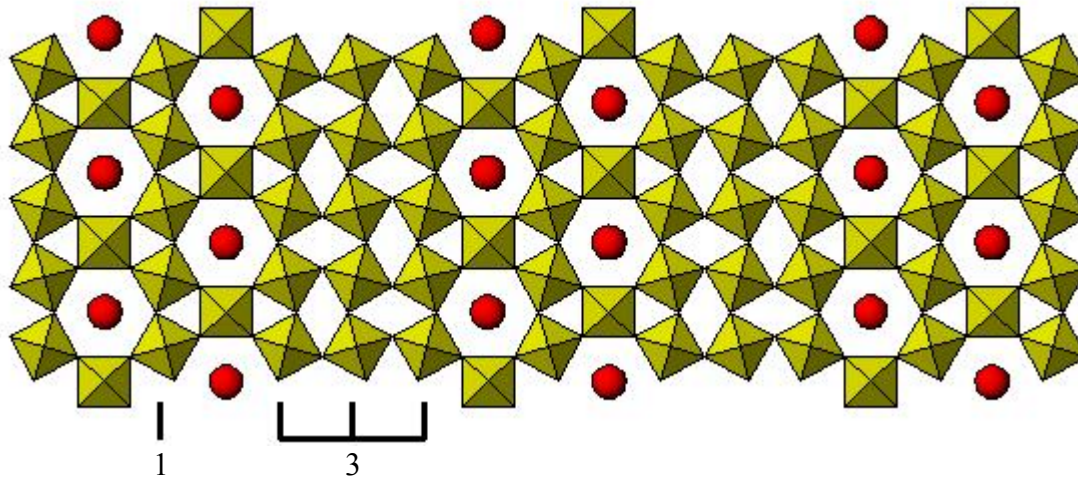


Abb. 2.2.3: Die „intergrowth“-Wolframbronze (1,3)  
[Webseite: [www.fos.su.se/~larsk/W\\_bronzes.htm](http://www.fos.su.se/~larsk/W_bronzes.htm)]

## 2.3 Die Kristallchemie der tetragonalen Bronzen

Die große Anzahl und die unterschiedliche Größe der in der Elementarzelle der tetragonalen Bronzen vorkommenden Lücken ermöglichen zahlreichen Elementen mit unterschiedlichen Ionenradien den Einbau in die TTB-Struktur. Dabei werden in die A1- und A2-Lücken große bis sehr große und in die C-Lücken mittelgroße bis kleine Gastionen eingebaut. In den Oktaederlücken B befinden sich kleine Metallatome mit hoher Formalladung (s. Tabelle 2.3) [Bach et al., 1977, Ravez et al., 1976].

Formale Wertigkeit:	+ I	+ II	+ III	+IV	+V	+VI
<b>Lücken A1 und A2</b> [12] und [15]	Na, K, Ag, Rb (nur A2), Tl (nur A2)	Ca, Sr, Ba, Pb, Cd (nur A1), Eu	SEE, Bi	-	-	-
<b>Lücke C</b> [9]	Li, Na	Mg, Ni, Cu		Nb	Nb	
<b>Oktaederlücke B</b> [6]	Li	Mg, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Cr, V, Mn, Fe	Ti, Zr, Nb, Sn	V, Nb, Ta, W	Mo, W

Tab. 2.3: Übersicht der Besetzungsmöglichkeiten in tetragonalen Bronzen  
(Auswahl, [Bach et al., 1977, Ravez et al., 1976])

[ ] = Koordinationszahl

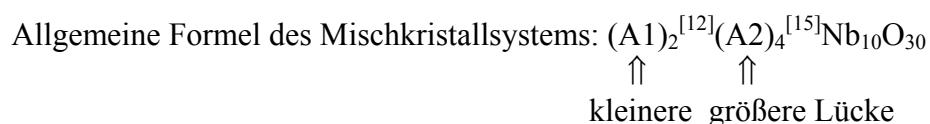
Je nach Besetzungsgrad der Lücken können folgende Varianten der tetragonalen Bronzen unterschieden werden:

Bronzetypp	A1	A2	C	Beispiel
	2	4	4	
geschlossen	x	x	x	$K_2K_4Li_4Nb_{10}O_{30}$ (KLN)
teilgeschlossen	x	x	—	$Na_2Ba_4[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (BNN)
offen	teilweise besetzt		—	$(Sr,Ba)_5[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (SBN) $(Ca,Ba)_5[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (CBN)

In seltenen Fällen werden bei den teilgeschlossenen Bronzen die C-Lücken teilweise besetzt (z. B. bei  $K_6Nb_{0,8}Nb_{10}O_{30}$ , [Bach et al., 1977]). Diese Vielfalt kristallchemischer Besonderheiten bei der Besetzung der großen Lücken führt gemeinsam mit den Variationsmöglichkeiten beim Oktaederbildner und der denkbaren Substitution von Sauerstoff mit Fluor im Anionenteilgitter (z. B. bei  $K_5Nb_{10}O_{25}F_5$ , [Bach et al., 1977]) zu einer kaum überschaubaren Zahl möglicher Verbindungen.

## 2.4 Kristallchemische Besonderheiten von Calcium-Barium-Niobat (CBN)

CBN ( $(Ca_xBa_{1-x})_5Nb_{10}O_{30}$ ) ist wie Strontium-Barium-Niobat (SBN) eine sogenannte offene Bronze, d. h. von den sechs A1- und A2-Lücken werden nur fünf mit Gastionen besetzt. Die kleineren C-Lücken bleiben in beiden Verbindungen leer. Bei SBN ist bekannt, dass ein breites Existenzfeld mit Mischkristallzusammensetzungen zwischen 20 und 80 Mol% Sr-Gehalt existiert [Carruthers et al., 1970]. Bereits Ismailzade [1960] zeigt durch Untersuchungen an keramischen Sinterproben, dass der Existenzbereich von CBN mit Zusammensetzungen zwischen 20 und 40 Mol% wesentlich kleiner ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Phasenanalyse an Kristalliten aus boratischen Schmelzlösungen bestätigt diesen Sachverhalt. Es ist nicht möglich, Kristalle von CBN mit Zusammensetzungen  $< 20$  oder  $> 40$  Mol% zu erhalten. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten der homologen Verbindungen CBN und SBN kann unter folgenden Annahmen gegeben werden:



- Ca nur auf Position A1  $\Rightarrow$  max. 40 % Ca in der Struktur ( $Ca_2Ba_3Nb_{10}O_{30} = Ca_{0,4}Ba_{0,6}Nb_{10}O_{30}$ )
- Sr auf Position A1 und A2  $\Rightarrow$  keine Beschränkung für Sr
- Ba nur auf Position A2  $\Rightarrow$  max. 80 % Ba in der Struktur ( $CaBa_4Nb_{10}O_{30} = Ca_{0,2}Ba_{0,8}Nb_{10}O_{30}$ )  
 $(SrBa_4Nb_{10}O_{30} = Sr_{0,2}Ba_{0,8}Nb_{10}O_{30})$

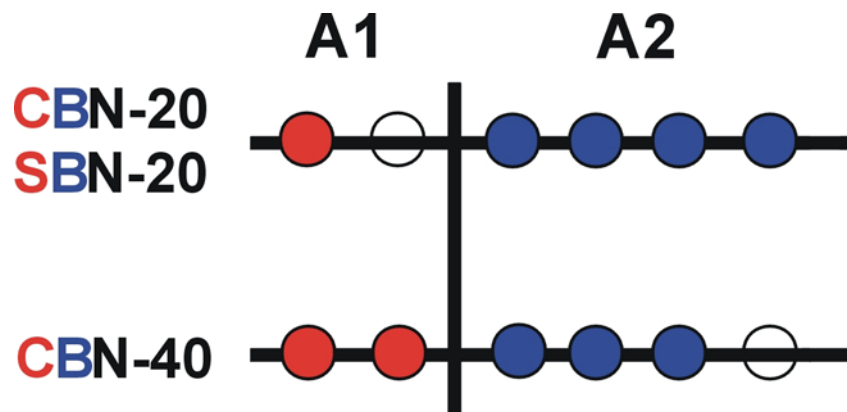


Abb. 2.4: Maximale Besetzung der A1- und A2-Lücken in CBN und der A2-Lücken in SBN

## Kapitel 3

### Physikalische Eigenschaften der Wolframbronzen

Die Wolframbronzen zeigen je nach ihrer chemischen Zusammensetzung ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der damit zusammenhängenden optischen Eigenschaften. Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Phasen wie  $M_xWO_3$  (M z. B. Na, K) weisen einen Elektronenüberschuss auf und sind je nach Anteil  $x$  des Kations M entweder metallische Leiter oder Halbleiter. Derartige Bronzen zeigen Metallglanz oder sind farbig. Verbindungen wie  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) besitzen hingegen keine überschüssigen Elektronen und sind farblose elektrische Isolatoren. Die metallische Leitfähigkeit bei den Bronzen mit Elektronenüberschuss (z. B.  $Na_{0,9}WO_3$ ) beruht wahrscheinlich auf der durch  $p_\pi$ -Orbitale des Sauerstoffs vermittelten Überlappung der Übergangsmetall- $t_{2g}$ -Orbitale. Hierdurch wird ein teilweise besetztes  $\pi^*$ -Leitungsband gebildet, in welchem die Elektronen delokalisiert sind [Hagenmüller, 1973]. Bei niedrigen Anteilen des Kations M (z. B. in  $Na_{0,3}WO_3$ ) sind die Elektronen stärker am Übergangsmetall (hier Wolfram) lokalisiert, wodurch sich das halbleitende Verhalten dieser Phasen erklärt. In den Verbindungen ohne überschüssige Elektronen, z. B. den oben erwähnten Niobaten, ist das Leitungsband leer. Vertreter dieser Gruppe der TTB kristallisieren häufig in azentrischen und polaren Punktsymmetriegruppen wie  $mm2$  und  $4mm$  und zeigen eine spontane elektrische Polarisation bis zu einer bestimmten Temperatur (Phasenübergangs- oder Curie-Temperatur  $T_c$ ). Die dielektrischen Eigenschaften sind hier durch Hysteresis-Effekte bezüglich Polarisation und angelegtem elektrischem Feld gekennzeichnet. Die Polarisation der Phasen ist durch ein äußeres elektrisches Feld umkehrbar. Derartige Kristalle bezeichnet man in Analogie zum Ferromagnetismus als *ferroelektrisch*. Die Ferroelektrizität der Wolframbronzen ist mit z. T. sehr großen Werten bestimmter kristallphysikalischer Parameter (piezo- und pyroelektrische, elektrooptische Koeffizienten etc.) korreliert, welche die Substanzgruppe für potentielle technische Anwendungen interessant machen (Tabelle 3.1). [Neurgaonkar et al., 1984]. Typische Werte derartiger Koeffizienten für einige Bronzen sind in Tabelle 3.2 [Neurgaonkar et al., 1986] gegeben.

Potentielle Anwendung	Kristallphysikalischer Effekt bzw. Parameter	Geeignete tetragonale Bronze
<b>Elektrooptik:</b> Optische Schalter und Modulatoren	Hoher elektrooptischer Koeffizient $r_{33}$ bzw. großes Verhältnis $r_{33}/\epsilon$	$Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ (SBN-61) $Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ (BSKNN)
<b>Photorefraktivität:</b> Holographische Speichermedien, 3-D-Bilderzeugung	Großes Verhältnis $n^3r_{ij}/\epsilon$	$Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ (SBN-61) dotiert mit $Cr^{3+}$ , $Ce^{3+}$ oder $Fe^{3+}$
<b>Frequenzverdopplung</b>		$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ (KLN)
<b>Oberflächenwellen (SAW) - Komponenten:</b> Frequenzfilter	Hoher mechanischer Kopplungskoeffizient $k^2$	$Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ (SBN-61) $Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ (BSKNN)
<b>Pyroelektrizität:</b> IR-Detektoren	Hoher pyroelektrischer Koeffizient $p_i$ bzw. großes Verhältnis $p_i/\epsilon$	SBN dotiert mit $La^{3+}$

Tab. 3.1: Potentielle Anwendungen tetragonaler Bronzen [Neurgaonkar et al., 1984]



Bronze	$T_c$ (°C)	Dielekt.- Konstante		Elektroopt. Koeff. ( $10^{-12}$ m/V)	Gütefaktor	Piezoelekt. Koeff. ( $10^{-12}$ C/N)		Pyroelekt. Koeff. ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
		$\epsilon_{33}$	$\epsilon_{11}$	$r_{33}$	$r_{33}/\epsilon_{33}$	$d_{33}$	$d_{15}$	$p_3$
SBN-75	56	3400	-	1400	0,41	-	-	-
SBN-61	75	880	470	420	0,47	130	40	850
SBN-50	118	450	300	180	0,40	100	60	-
SKN	150	1000	800	270	0,27	90	30	650
BSKNN	207	200	350	380	1,90	75	84	440
KLN	405	115	306	80	0,70	57	68	-

Tab. 3.2: Kristallphysikalische Parameter einiger tetragonaler Bronzen (Auswahl)  
[Neurgaonkar et al., 1986]

Der ferroelektrische Mechanismus bei den tetragonalen Bronzen beruht auf einer kleinen gleichsinnigen Auslenkung der Niobatome und Gastionen aus ihren idealen Lagen innerhalb der Koordinationspolyeder. Abb. 3.1 zeigt die Verhältnisse bei Strontium-Barium-Niobat (SBN) [Jamieson et al., 1968]. Die Auslenkung der Metallatome aus den durch Sauerstoffschichten gebildeten Ebenen bewirkt die spontane Polarisierung. Die Phasenübergangstemperatur  $T_c$ , oberhalb derer die spontane Polarisierung verschwindet und die Struktur zentrosymmetrisch wird, schwankt je nach chemischer Zusammensetzung der tetragonalen Bronze in weiten Grenzen ( $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ca. 80 °C,  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  ca. 400 °C, Abb 3.2).

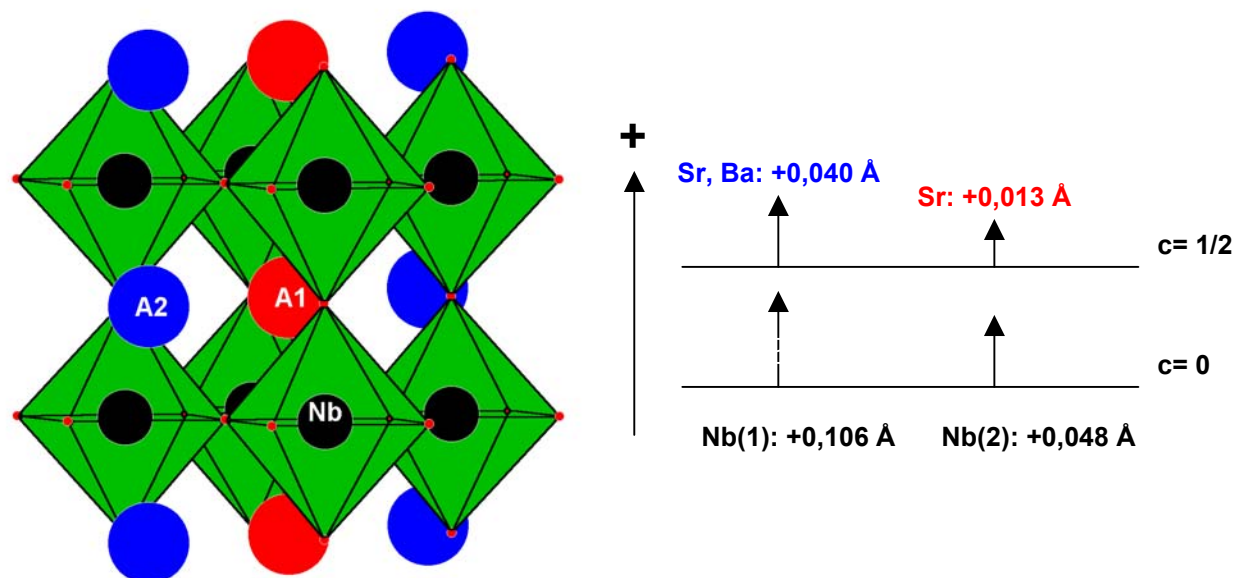


Abb. 3.1: Ferroelektrischer Mechanismus bei der tetragonalen Bronze SBN (verändert und ergänzt nach Jamieson et al., 1968)

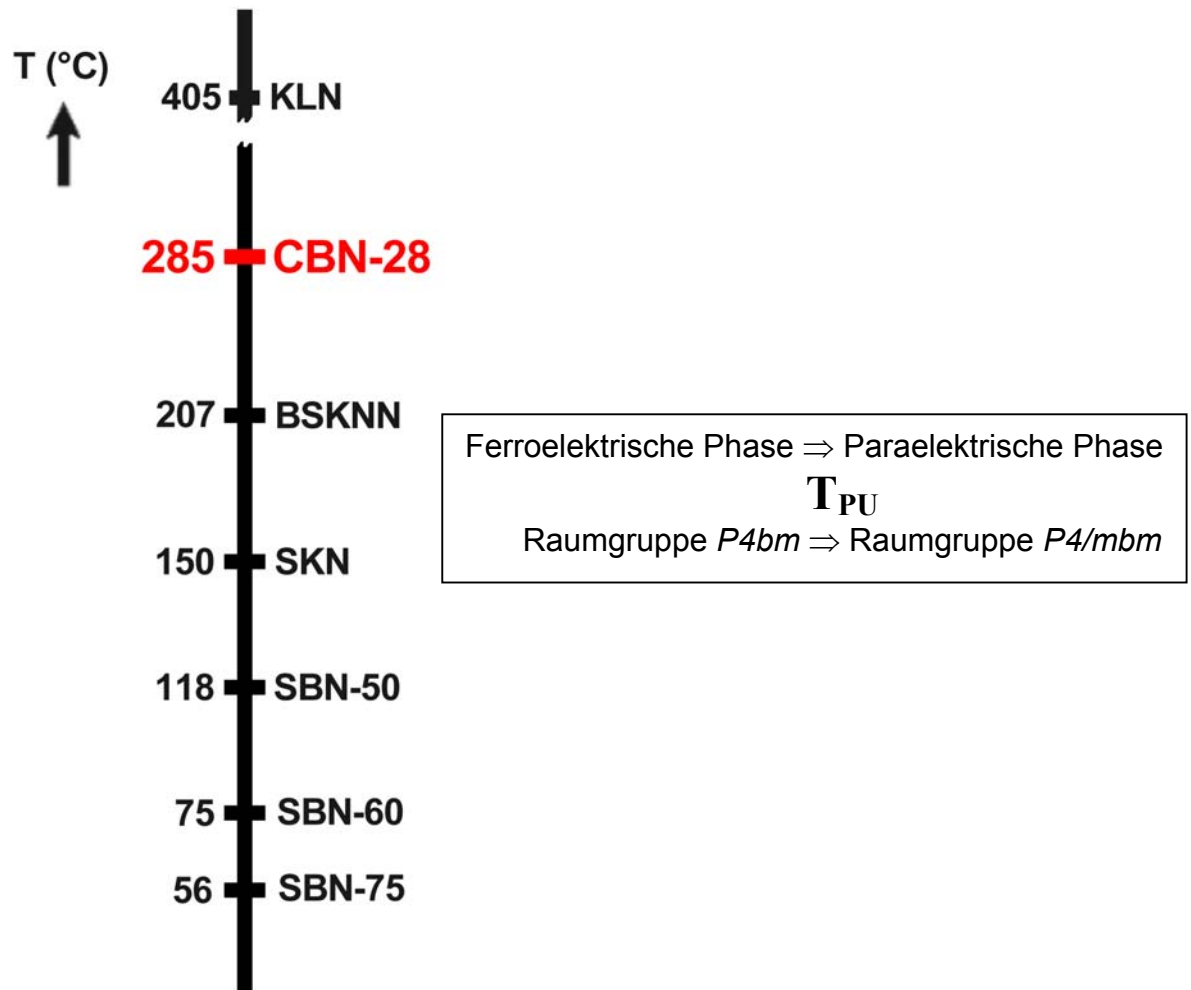


Abb. 3.2: Phasenübergangstemperaturen verschiedener tetragonaler Bronzen (in Rot: PU von CBN-28, gezüchtet in dieser Arbeit), KLN =  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ , BSKNN =  $Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ , SKN =  $Sr_4K_2Nb_{10}O_{30}$



## Kapitel 4

# Kristallisation von tetragonalen Bronzen aus Schmelzlösungen

## 4.1 Schmelzlösungsmittel und TSSG-Züchtung

Durch den Einsatz von Hochtemperatur-Lösungsmitteln in der Kristallzüchtung kann die Züchtungstemperatur der hochschmelzenden Wolframbronzen erheblich gesenkt werden. Da die komplexe Struktur der tetragonalen Wolframbronzen mit ihrer Vielzahl unterschiedlicher Lückentypen den freizügigen Einbau der meisten Elemente erlaubt, ist die Auswahl eines geeigneten Schmelzlösungsmittels jedoch problematisch. Phasenreine Kristalle einer tetragonalen Bronze können nur aus Lösungsmitteln erhalten werden, deren Komponenten (Anionen und Kationen) nicht oder nur in begrenztem Maße in die Bronzestruktur eingebaut werden. Hierzu gehören neben Boraten noch Chloride, Sulfate, Disulfate, Vanadate und Molybdate. Durch die Experimente von Whipps [1972] mit boratischen Schmelzlösungen zur Kristallisation von Strontium-Barium-Niobat (SBN) ist bekannt, dass sich SBN durch langsames Abkühlen aus strontium- und bariumtetraborathaltigen Lösungen in Form mm- bis cm-langer Kristallnadeln erhalten lässt. In Analogie zu Whipps konnten im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe weiterer tetragonaler Bronzen durch Verwendung entsprechender Tetraborat-Schmelzlösungsmittel kristallisiert werden (Tabelle 4.1.1).

Lösungsmittel	Substrat	Bildung der tetragonalen Bronze	Bemerkungen
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7$ [Whipps 1972]	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) $x = 0,2 \text{ bis } 0,8$	ja	hochviskose Schmelze, spontane Keimbildung, sehr flüchtig
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7$ + $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Zusatz	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	ja	geringere Viskosität als reine Boratschmelze
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) $x = 0,2 \text{ bis } 0,4$	ja	spontane Keimbildung, Flüchtigkeit geringer als strontiumhaltige Lösung
$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,4}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SKN)	ja	extrem flüchtig
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,1}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BSKNN)	ja	Lösungsmittel extrem flüchtig
$\text{Ba}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Ba}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BNN)	ja	extrem flüchtig
$\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SNN)	nein	
$\text{K}_{1,2}\text{Li}_{0,8}\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{K}_{1,2}\text{Li}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KLN)	nein	

Tab. 4.1.1: Synthese verschiedener TTB aus Tetraborat-Schmelzlösungen

Die Größe der bei den Versuchen erhaltenen Kristallnadeln liegt bei den alkalihaltigen Bronzen (SKN, BSKNN, BNN) bei maximal einigen Millimetern. Im Falle der Erdalkalibronzen SBN und CBN sind Größen im Zentimeterbereich realisierbar. Als besonders nützlich erweist sich diese Züchtungsmethode bei der Phasenanalyse des Calcium-

Barium-Niobats, da hiermit einfach und schnell Kristallite unterschiedlicher Mischkristallzusammensetzung erhalten werden können (Kapitel 4.2).

Die Einkristallzüchtung der tetragonalen Bronzen aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren ist mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. Neben der hohen Züchtungstemperatur von bis zu 1500 °C weisen die Kristalle züchtungsbedingte Störungen wie „Striations“ und „Corebildungen“ auf [Abramov et al., 1977, Brehm et al., 1973, Dudnik et al., 1975, Kopylov et al., 1979, Monchamp et al., 1994, Reiche et al., 1980]. Prinzipiell lassen sich bei der Schmelzlösungszüchtung die beim Czochralski-Verfahren auftretenden Baufehler aufgrund der quasiisothermen Züchtungsbedingungen weitgehend vermeiden. Einer Verwendung der Borat-Schmelzlösungen für diese eigentliche TSSG-Züchtung steht aber deren starke Flüchtigkeit, hohe Viskosität und große Aggressivität gegenüber keramischen Materialien (Keimstange etc.) entgegen. Entsprechende Versuche mit den Alkalibronzen scheitern schon im Ansatz wegen der extremen Abdampfungsrate des Alkaliborats. Die Experimente mit den Erdalkalibronzen liefern sowohl bei SBN, als auch bei CBN wegen der spontanen Keimbildung unbefriedigende Ergebnisse. Die an einkristallinen Keimen anwachsenden Aggregate sind polykristallin (Abbildung 4.1.1). Die aus Korund bestehenden Ziehstangen werden durch die Schmelzlösung stark angelöst (Abbildung 4.1.2).



Abb. 4.1.1: TSSG-Züchtungsversuch von CBN  
Anwachsprodukt an einkristallinem Keim  
(Keimdurchmesser 3 mm).

Abb. 4.1.2: TSSG-Züchtungsversuch von CBN  
Angelöste Ziehstange aus Korund nach 48  
Stunden Züchtungsdauer. Bildgröße 4 x 3 cm



Die nichtboratischen Lösungsmittel (Tabelle 4.1.2) erwiesen sich ausnahmslos als ungeeignet zur Synthese der erwünschten Bronzephasen.

Lösungsmittel	Substrat	Bildung der tetragonalen Bronze phase	Bemerkungen
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Cl}_2$	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	nein	wenig flüchtig, geringe Viskosität, Bildung einer unbekannten hexagonalen Phase
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	nein	nicht flüchtig
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	nein	kein Aufschmelzen unterhalb 1250 °C
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Cl}_2 + \text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SO}_4$	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	nein	kein Aufschmelzen unterhalb 1250 °C
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	nein	kein Aufschmelzen unterhalb 1250 °C

Tab. 4.1.2: Syntheseveruche von TTB mit nichtboratischen Lösungsmitteln

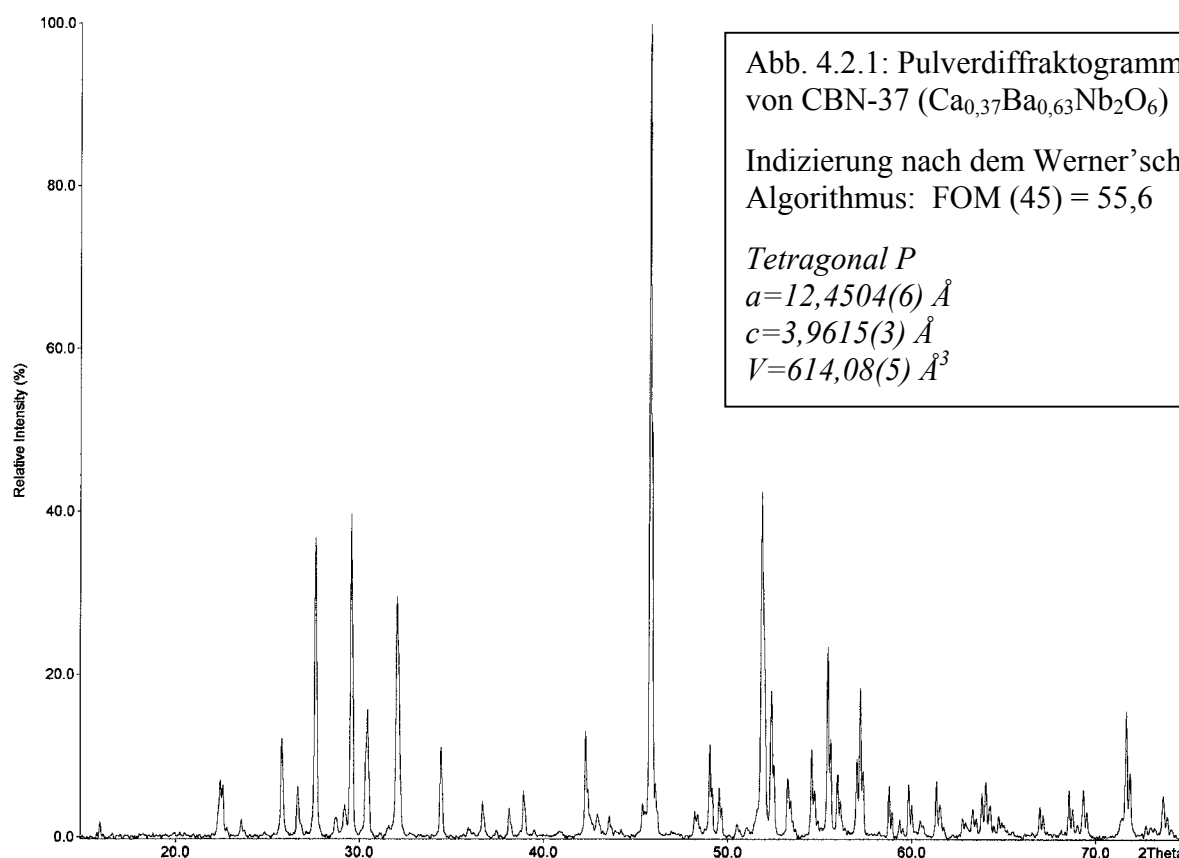
## 4.2 Abkühlversuche zur Phasenanalyse

Ziel der Phasenanalyse ist einerseits die Bestätigung des aufgrund kristallchemischer Überlegungen angenommenen Existenzbereichs von  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  zwischen  $x = 0,2$  und  $x = 0,4$ . Weiterhin soll der Bildungsbereich von CBN im System Calcium-Barium-Niobat - Calcium-Barium-Tetraborat (Schmelzlösungsmittel) aufgeklärt werden. Zu diesem Zweck wurden Ansätze (Ansatzgewicht = 5 g) verschiedener Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses Substrat (= Niobat) zu Lösungsmittel (= Borat) und der jeweiligen Kationen zueinander eingewogen und sorgfältig homogenisiert (Tabelle 4.2). Der maximale Niobatanteil der Ansätze wurde mit 70 Mol% so gewählt, dass bei den vorliegenden Laborbedingungen ( $T_{\text{max}}$  der Öfen = 1250 °C) gerade noch ein Aufschmelzen gegeben war. Auf der anderen Seite wurde der maximale Boratanteil wegen der hohen Flüchtigkeit ebenfalls auf 70 Mol% beschränkt. Gute Kristallisationseigenschaften besitzen Ansätze der molaren Zusammensetzung Borat zu Niobat = 1:1. Die Mischung wird in einem Platintiegel über Nacht bei 850 °C gesintert und nochmals homogenisiert. Der fertige Ansatz wird im Platintiegel bei 1250 °C in einem Röhrenofen aufgeschmolzen und einige Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Schmelzlösung wird anschließend mit 1 K/h je nach Zusammensetzung auf 1100 oder 1150 °C und dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristallite können durch Auskochen in verdünnter Salzsäure aus dem weißlichen Schmelzkuchen isoliert werden. Anschließende pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Kristalle an einem Philips PW 1800 Diffraktometer lieferten Informationen über die vorliegenden Phasen. Bei den Versuchen traten phasenreine tetragonale Bronze (CBN, s. Pulverdiffraktogramm von CBN-37 in Abb. 4.2.1), orthorhombisches Calcium- und Bariumniobat als Randphasen und verschiedene Phasengemische (Tab. 4.2 und Abb. 4.2.2) auf. Zur Gewinnung größerer Mengen von CBN-Kristallen wurde ein Teil der Experimente im Bereich Borat zu Niobat = 1:1 und  $x(\text{Ca}[\text{Einwaage}]) = 0,15$  bis 0,35 mit größeren Ansätzen (= Syntheseveruche, Ansatzgewicht = 50 g) wiederholt. Die hierbei erhaltenen säuligen Kristalle sind hochglänzend, optisch homogen und erreichen von wenigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern Länge (Abb. 4.2.3 und Abb. 4.2.4). Die Bestimmung der Kristallzusammensetzung erfolgte mittels

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an einem Philips PW 2400 Röntgenfluoreszenz-Spektrometer. Hierzu wurde vorausgehend eine Eichmessung mit Proben von 0 bis 100 Mol% Ca-Gehalt in Schritten von 10 Mol% durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die erhaltenen CBN-Kristalle ausschließlich Zusammensetzungen zwischen 20 und 40 Mol% Calciumgehalt aufweisen. So führt z. B. eine Einwaage von 15 Mol% Ca zu einer Kristallzusammensetzung von  $\text{Ca}_{0,21}\text{Ba}_{0,79}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-21, Abb. 4.2.2). Eine Einwaage von 35 Mol% führt zu CBN-37, während höhere Calciumgehalte im Ansatz statt tetragonaler Bronzephase Kristalle von Calciumniobat (synth. Fersmit) liefern. An sämtlichen erhaltenen Kristalliten unterschiedlicher Zusammensetzung wurden Hochtemperatur-DTA-Messungen zur Bestimmung der Liquidustemperatur durchgeführt (Experimentelles und Ergebnisse s. Kapitel 6.3).

x(Ca) Einwaage	Borat : Niobat = 0,7 : 0,3	Borat : Niobat = 1 : 1	Borat : Niobat = 0,3 : 0,7
0,05	-	Phasengemisch	-
0,10	Bariumniobat (BN)	Phasengemisch	Phasengemisch
0,15	BN	CBN	CBN
0,20	CBN	CBN	CBN
0,25	CBN	CBN	CBN
0,30	CBN	CBN	CBN
0,35	CBN	CBN	CBN
0,40	CBN + CN	CBN + CN	CBN + CN
0,45	Calciumniobat (CN)	CN	CBN + CN
0,50	CN	CN	CBN + CN

Tab. 4.2: Ansätze zur Phasenanalyse – Einwaagezusammensetzungen und erhaltene Phasen



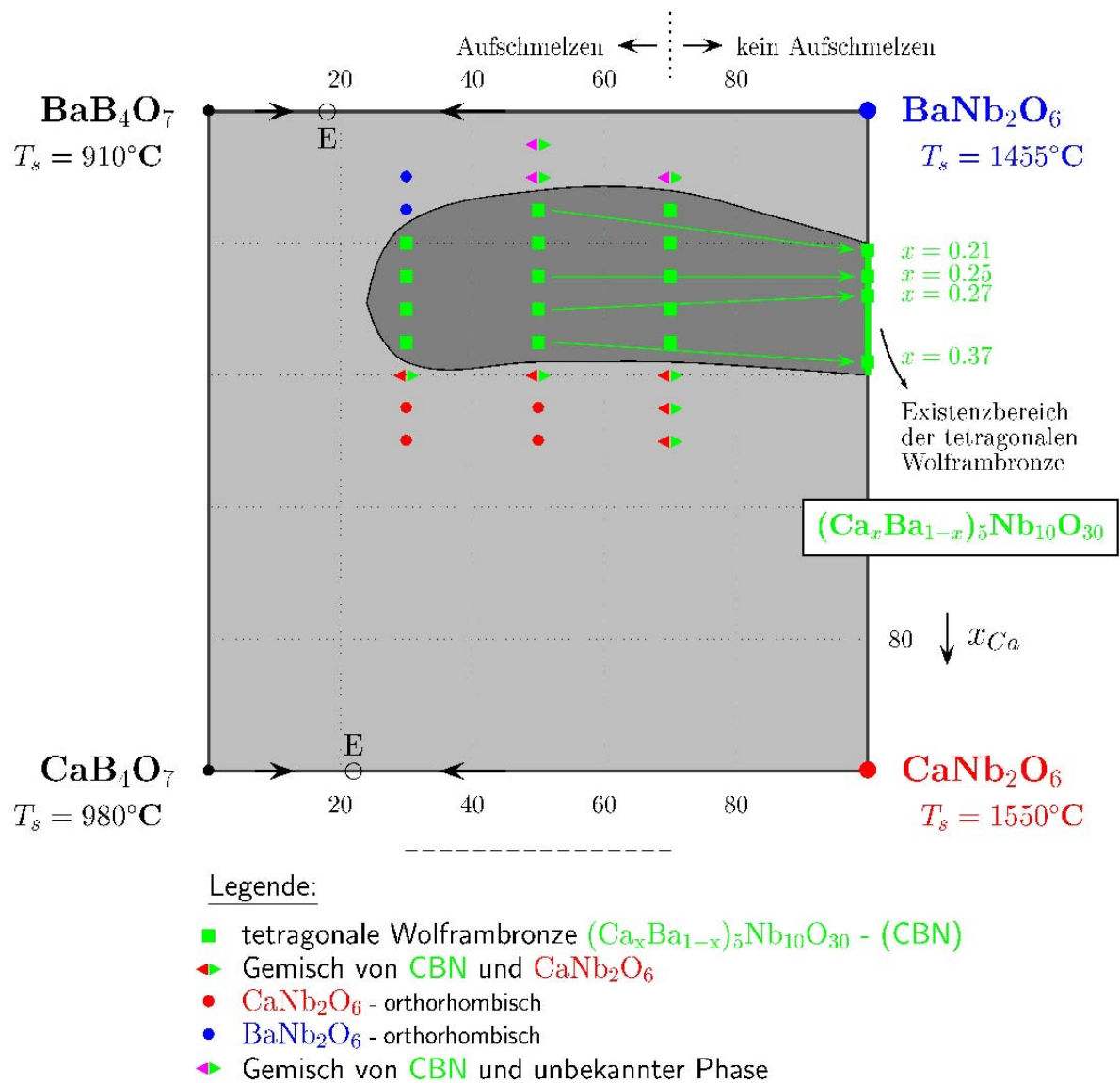


Abb. 4.2.2: Ergebnisse der Phasenanalysen im Phasenfeld Calcium-Barium-Niobat – Calcium-Barium-Tetraborat



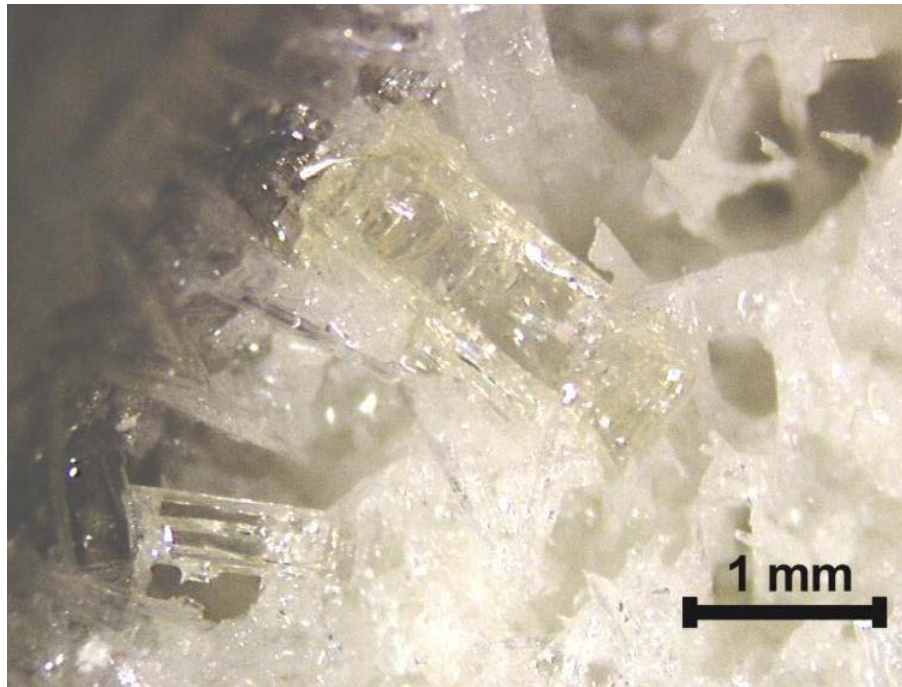


Abb. 4.2.3: Klar durchsichtige Kristallnadeln von  $\text{Ca}_{0,27}\text{Ba}_{0,73}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-27) eingebettet in weißliche Masse des Borat-Lösungsmittels (Tiegelfoto)

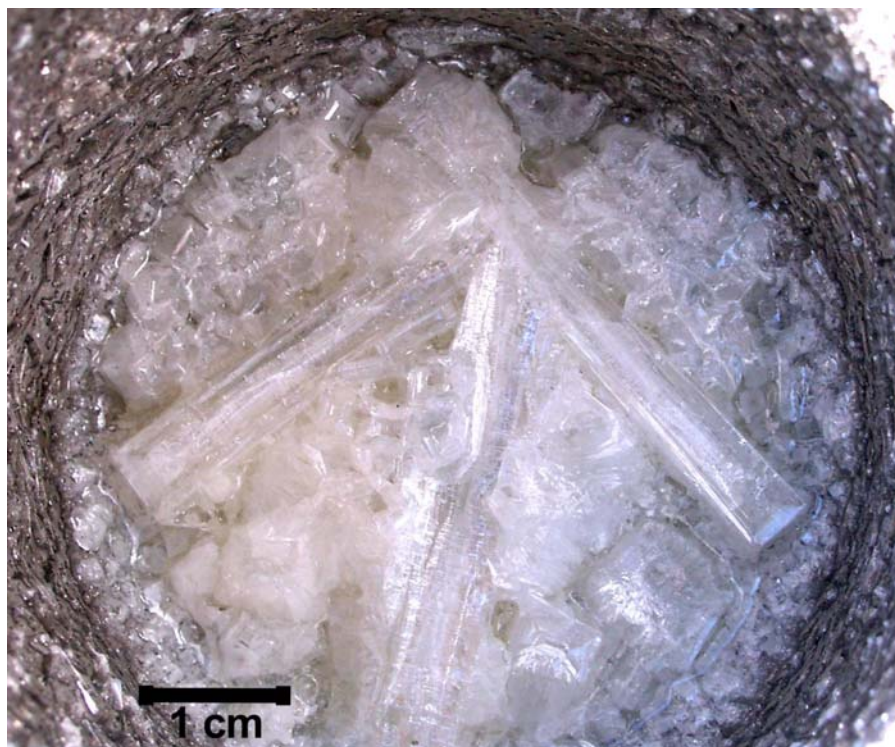


Abb. 4.2.4: Große säulige Kristalle von CBN-27, erhalten aus boratischer Schmelzlösung mit molarem Verhältnis Borat zu Niobat = 1:1 (Tiegelfoto)

## Kapitel 5

# Einkristallzüchtung von Calcium-Barium-Niobat

### 5.1 Das Czochralski-Verfahren

Der an der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallkristallen interessierte polnische Wissenschaftler Jan Czochralski setzte 1918 erstmals ein später nach ihm benanntes Verfahren zum Erhalt von Einkristallen ein, das ab 1950 zu einer leistungsfähigen Züchtungsmethode entwickelt wurde. Das Grundprinzip dieser Züchtungsmethode ist in Abbildung 5.1 dargestellt:

Die zu züchtende Substanz befindet sich in einem geeigneten Tiegel und wird auf eine Temperatur knapp oberhalb ihres Schmelzpunkts aufgeheizt ( $T_l \approx T_m$ ). Nun wird von oben ein mit einem Keimhalter an einer Ziehstange befestigter Keimkristall ( $T_s < T_m$ ) auf die Oberfläche der Schmelze aufgesetzt. Unter ständiger Rotation wird der Keimkristall langsam (nach Maßgabe der Wachstumsgeschwindigkeit) nach oben gezogen, wobei die durch Kapillarkräfte am Keimkristall anhaftende Schmelze den Temperaturgradienten  $T_s - T_l$  durchläuft. Nach einer Phase der Expansion des Wachstums bis zum gewünschten Kristalldurchmesser werden die Züchtungsparameter Rotation, Translation,  $T_l$  und  $T_s$  so eingestellt, dass ein annähernd stabförmiger Kristall mit konstantem Durchmesser anwächst. Da die Temperatur an der Züchtungsfront konstant gehalten wird, erfolgt die für die Kristallisation nötige Wärmeabfuhr über Keim und Ziehstange durch Wärmeleitung und Abstrahlung. Typisch für das Czochralski-Verfahren ist der große Temperaturgradient über der Schmelze gegen die kühlere Umgebung ( $\geq 30 \text{ K/cm}$ ). Die eingestellten Wachstumsgeschwindigkeiten sind je nach zu züchtender Substanz sehr unterschiedlich. Während Elemente mit Ziehgeschwindigkeiten von bis zu 100 mm/h gezüchtet werden können, sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit bei komplexen Verbindungen und schlechten Wärmeleitern auf wenige mm/h oder gar Bruchteile eines mm/h ab. Allgemein begünstigt eine niedrige Wachstumsgeschwindigkeit und der Einsatz möglichst guter Keimkristalle mit geringer Dichte von Baufehlern und exakter kristallographischer Orientierung die Entstehung von Kristallen mit größerer struktureller Perfektion. Die eingesetzten Rotationsgeschwindigkeiten liegen zwischen einigen  $\text{min}^{-1}$  und bis zu über 100  $\text{min}^{-1}$ .

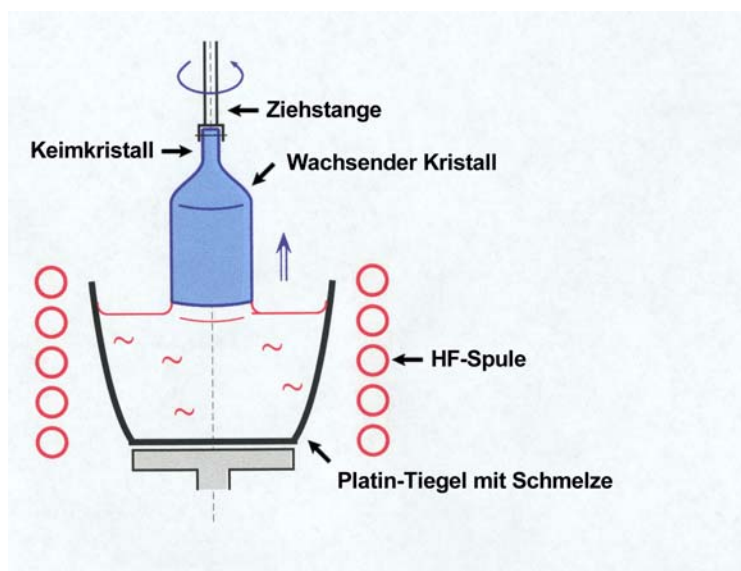


Abb. 5.1: Prinzipskizze des Czochralski-Verfahrens

Das Czochralski-Verfahren nahm mit der Entwicklung der Halbleitertechnologie in den 50er Jahren einen starken Aufschwung und gilt heute als eines der bestentwickelten Kristallzüchtungsverfahren. Es eignet sich gleichermaßen zur Züchtung von Elementen, Halbleiterverbindungen und Oxiden, insbesondere wenn diese einen kongruenten Schmelzpunkt aufweisen.

## 5.2 Experimentelles

Zur Einkristallzüchtung des Calcium-Barium-Niobats nach dem Czochralski-Verfahren stand eine Apparatur der Firma CYBERSTAR vom Typ Oxypuller zur Verfügung (Abbildung 5.2.1 und 5.2.2). Die Heizung erfolgt induktiv mit einem wassergekühlten Hüttinger TIG 20/100 Hochfrequenz-Generator. Die Anlage kann sowohl manuell, als auch über einen Rechner mit entsprechender Software gesteuert werden.



Abb. 5.2.1: Anlage zur Czochralski-Einkristallzüchtung

Links: Rezipient mit Ziehkopf und Ziehstange

Bildmitte: Hochfrequenzgenerator

Rechts: Steuerungsrechner



Abb. 5.2.2:  
Blick in den Rezipienten  
des Cyberstar-Oxypullers  
mit HF-Spule



Zur Vorbereitung der Züchtungsansätze von Calcium-Barium-Niobat wurden entsprechende Mengen von Calciumcarbonat, Bariumcarbonat und Niobpentoxid eingewogen, sorgfältig in einem Porzellanmörser homogenisiert und über Nacht in einem Platintiegel bei 1050 °C gesintert. Der erhaltene Ansatz wurde nochmals homogenisiert und in einen 100 cm<sup>3</sup>-Platintiegel eingebracht. Es wurden mehrere Züchtungsversuche in verschiedenen Züchtungsrichtungen und mit unterschiedlichen Züchtungsparametern durchgeführt. Die besten Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Als Keimmaterial dienten orientierte SBN- (für Züchtung in [001]- und [100]-Richtung) und CBN-Keime (für Züchtung in [hk0]- bzw. [001]-Richtung). Das CBN-Keimmaterial wurde durch Vorversuche mit Vorgabe von Platindraht als Keim gewonnen. Aus einkristallinen Bereichen der hierbei erhaltenen fladenförmigen Kristallisate konnten orientierte Keime herausgeschnitten werden. Die Bestimmung der kristallographischen Richtungen im Keimmaterial erfolgte mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops.

Kristall Nr.	Keimtyp und Ø	Keim-orientierung	Wachstums-Rate [mm/h]	Rotation [min <sup>-1</sup> ]	Masse Kristall [g]	Länge Kristall [mm]	Ø Kristall [mm]	Abb. Nr.
1	CBN-28 3 mm	[001]	0,5 bis 1	19	12,2	27	10	5.2.3
2	SBN-61 3 mm	[001]	0,5 bis 1	19	21,4	53	10	5.2.4
3	CBN-28 3 mm	[hk0]	0,75	20	6,5	10	15	5.2.5
4	SBN-61 3 mm	[100]	2	10	12,7	35	12 x 9	5.2.6

Kristall Nr.	Bemerkungen
1	stabförmiger Kristall mit 24 Facetten, viele Risse, gelbliche Farbe
2	stabförmiger Kristall mit 24 Facetten, rissfrei, cremefarben
3	birnenförmiger Kristall, zahlreiche Flächen, einzelner Riss, cremefarben
4	stabförmiger facettierter Kristall, asymmetrisch, zahlreiche Risse

Tab. 5.2: Züchtungsparameter und Eigenschaften einiger gezüchteter CBN-Kristalle



Abb. 5.2.3: Facettierter Einkristall von CBN, gezüchtet in (001)-Richtung (Kristall 1 in Tabelle 5.2)

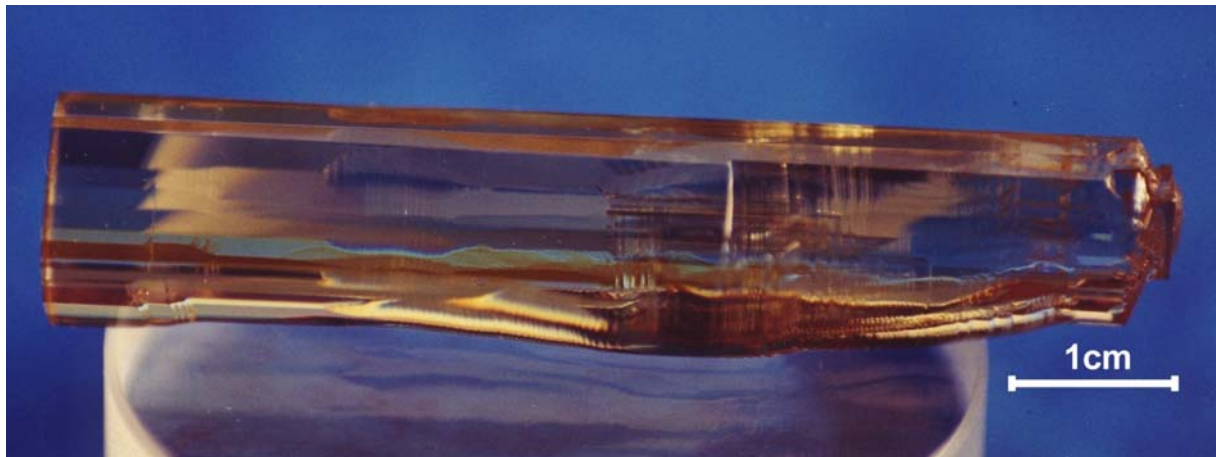


Abb. 5.2.4: Facettierter Einkristall von  $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-28) gezüchtet in  $[001]$ -Richtung (Kristall 2 in Tabelle 5.2)

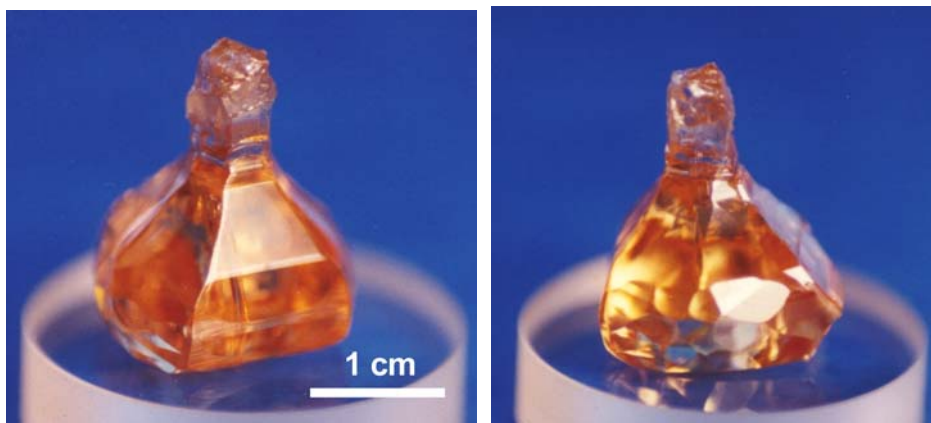


Abb. 5.2.5: Kristall von CBN-28 gezüchtet in  $[hk0]$ -Richtung (Kristall 3 in Tabelle 5.2)



Abb. 5.2.6: CBN-Einkristall gezüchtet in  $[100]$ -Richtung (Kristall 4 in Tabelle 5.2)

Der in  $[001]$ -Richtung gezüchtete Kristall 2 ist optisch klar und rissfrei. Der cremefarbene Kristall zeigt den typischen Habitus der tetragonalen Bronzen (24 Facetten, Abb. 5.2.7)

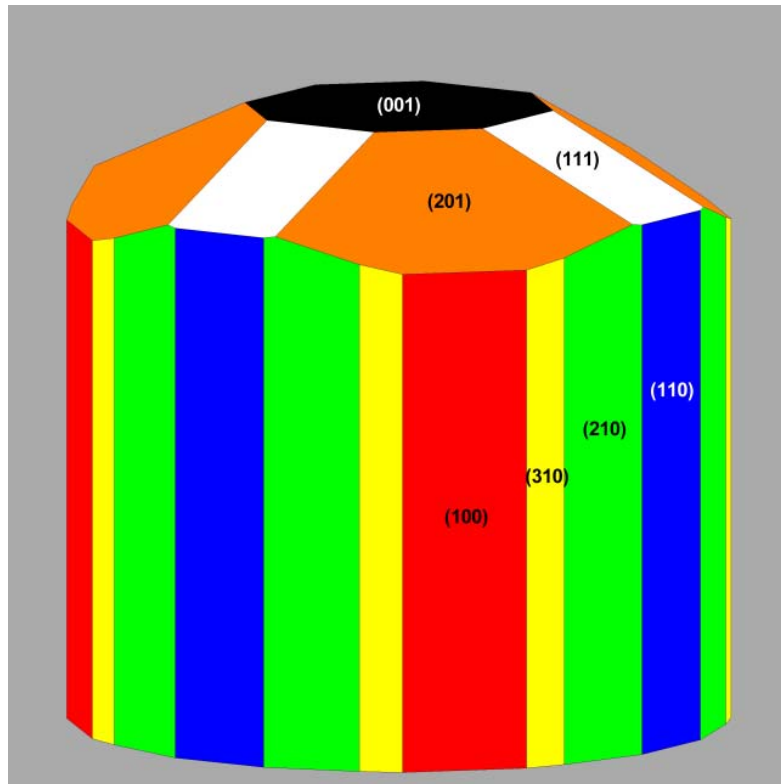


Abb. 5.2.7: Habitus der tetragonalen Bronzen mit Flächenindizierung

Das birnenförmige Wachstum des in  $[hk0]$ -Richtung gezüchteten Kristalls 3 ist ebenfalls typisch für die tetragonalen Bronzen und zeigt sich z. B. auch bei der Züchtung von SBN in dieser Züchtungsrichtung. Der Züchtungsverlauf ist in diesem Fall sehr instabil, so kommt es während der Züchtung unvermittelt und plötzlich zum Zusammenbruch des Wachstums. Grund hierfür ist die zwangsweise Ausbildung der in der Abbildung erkennbaren Kristallflächen, deren Wachstum thermodynamisch nicht begünstigt ist. Die Farbe der Kristalle intensiviert sich mit zunehmender Alterung der zur Züchtung verwendeten Schmelze.

Die Ergebnisse der Einkristallzüchtungsexperimente mit CBN wurden in *Journal of Crystal Growth* [Eßer et al., 2002] publiziert.

## Kapitel 6

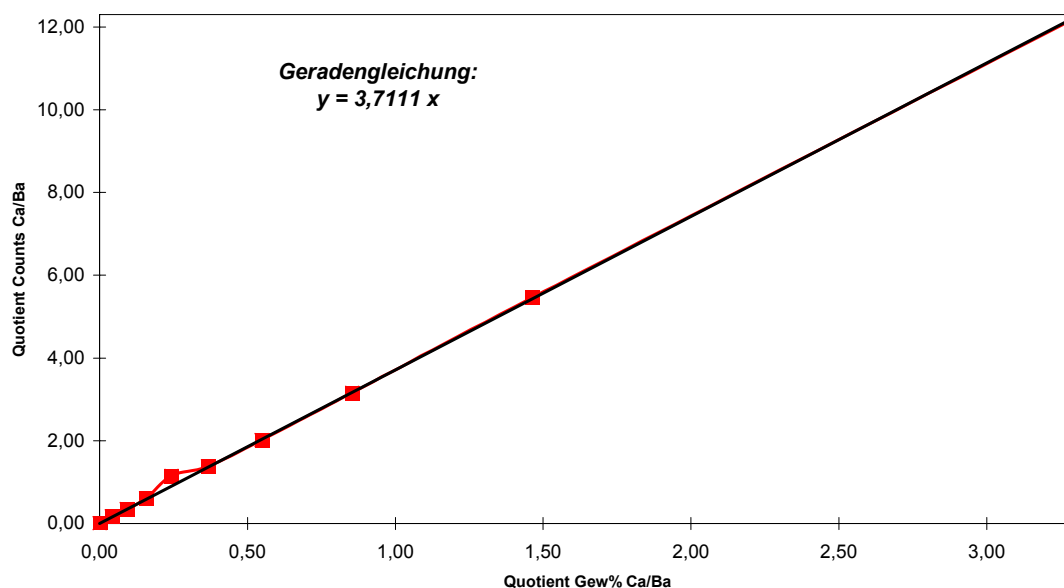
# Charakterisierung von einkristallinem Calcium-Barium-Niobat

## 6.1 Bestimmung der Ca/Ba-Zusammensetzung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Zusammensetzung von Einkristallen weicht je nach den Eigenschaften des zugrundeliegenden Systems (z. B. bei Mischkristallen) von der Einwaagezusammensetzung des Ansatzes ab. Die Zusammensetzung des Festkörpers muss daher am Kristall selbst bestimmt werden. Hierzu eignet sich das Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Es beruht auf folgendem Prinzip: In einer Probe befindet sich eine bestimmte Menge einer Atomsorte. Bei der Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlung werden innere Elektronen der Atome herausgeschlagen (Ionisierung). Die entstandene Lücke in den inneren Elektronenschalen der Atome wird durch Übergang äußerer Elektronen wieder aufgefüllt. Dabei wird eine für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, welche eine niedrigere Energie als die anregende Strahlung besitzt (Röntgenfluoreszenz). Die emittierten Röntgenphotonen werden mit geeigneten Messeinrichtungen gezählt. Ein Photon entspricht dabei einem sogenannten „Count“. Je mehr Counts gezählt werden, desto größer ist der Anteil der Atomsorte in der Probe. Eine Umrechnung der Counts in molare Anteile erfolgt durch Einsetzen der gemessenen Werte in eine mit Hilfe von Eichmessungen an Proben bekannter Zusammensetzung erhaltene Geradengleichung (Abb. 6.1). Für den Fall von CBN gilt:

$$\begin{aligned} x &= \text{Quotient Gew.\% Ca/Ba} & \text{Ca(Mol\%)} &= x \cdot M(\text{BaO})/M(\text{CaO}) \cdot \text{Ba(Mol\%)} \\ y &= \text{Quotient Counts Ca/Ba} & x &= y/3,7111 \end{aligned}$$

**Eichgerade RFA für Calcium-Barium-Niobat**



**Abb. 6.1: RFA-Eichgerade für Calcium-Barium-Niobat**

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der CBN-Einkristalle Nr.1 und Nr. 2 (Tabelle 5.2 in Kapitel 5) wurden Proben aus Kappe, Mittelteil und Endstück des Kristalls von jeweils 250 mg Gewicht entnommen. Die pulverisierten Proben wurden mit *Spectromelt* ( $\text{LiB}_4\text{O}_7$ ) vermischt, an einer Brennerstraße im Platintiegel aufgeschmolzen und zu homogen glasig erstarrenden Tabletten vergossen. Die RFA-Messung erfolgte an einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer PW 2400 der Firma Philips. Die Auswertung der Messungen ergibt eine Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (Fehler in  $10^{-3}$ ) über die gesamte Länge des Kristalls. Die Einwaage des entsprechenden Züchtungsansatzes betrug dagegen  $x(\text{Ca}) = 0,25$ . Es erfolgt demnach eine Verschiebung der Zusammensetzung zu höherem Calciumgehalt im Kristall. Die Frage der Segregation bei der Kristallzüchtung wird in Kapitel 6.3 näher diskutiert.

## 6.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die Beobachtung von in definierten Schnitttrichtungen angefertigten dünnen Scheiben der bei der Züchtung erhaltenen Einkristalle im polarisierten Licht liefert eine Vielzahl von Informationen. Zugänglich sind Aussagen über die optische Qualität und innere Perfektion der Kristalle, aber auch über grundlegende physikalische Eigenschaften (optischer Charakter, optische Aktivität etc.). Durch die Züchtung bedingte Störungen wie Baufehler, Korngrenzen und Spannungszustände werden sichtbar. In bestimmten Fällen können auch kristallphysikalisch bedingte Domänenstrukturen unter polarisiertem Licht beobachtet werden.

Die Einsetzbarkeit der Polarisationsmikroskopie ist der optischen Anisotropie der meisten kristallinen Materialien zu verdanken. Mit Ausnahme spannungsfreier kubischer Kristalle ist die Geschwindigkeit der Ausbreitung und Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen in einem kristallinen Körper richtungsabhängig. Man bezeichnet solche Körper als *doppelbrechend*, da einfallendes Licht beim Eintritt in den Kristall in zwei verschiedene Wellen mit unterschiedlichem Brechungsindex zerlegt wird. Eine dieser Lichtwellen, die sog. *ordentliche Welle* (mit Brechungsindex  $n_o$ ), pflanzt sich wie in einem isotropen Medium in allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit fort. Die Wellenfront hat in diesem Fall die Gestalt einer Kugel. Die Wellenfront der anderen Welle, der sog. *außerordentlichen Welle* (mit Brechungsindex  $n_e$ ), besitzt dagegen die Gestalt eines Rotationsellipsoids (bei trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Kristallen), d.h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist hier richtungsabhängig. Das Rotationsellipsoid dieser wirteligen Kristalle ist so orientiert, dass dessen Rotationsachse (= optische Achse) mit der kristallographischen c-Achse zusammenfällt (optisch einachsige Kristalle). In dieser Richtung herrscht optische Isotropie, da ordentliche und außerordentliche Welle wegen gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit nicht unterscheidbar sind. Dieses Verhalten des kristallinen Mediums hat Konsequenzen bei der Beobachtung im Polarisationsmikroskop. Bringt man die senkrecht zur optischen Achse geschnittene Scheibe eines wirteligen Kristalls zwischen gekreuzte Polarisatoren (Polarisator und Analysator) eines auf *orthoskopischen Strahlengang* (normale mikroskopische Betrachtungsweise mit parallelstrahligem Licht) eingestellten Polarisationsmikroskops, so beobachtet man bei Abwesenheit von Spannungszuständen und Störungen nur Dunkelheit, da sich die Teilwellen des linear polarisierten Lichts entlang der optischen Achse mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegen und am Analysator vernichtet werden. Ein anderes Verhalten zeigt sich, wenn eine Kristallscheibe in den Strahlengang eingebracht wird, die nicht senkrecht zur optischen Achse geschnitten ist. Da hier ordentliche und außerordentliche Welle unterschiedliche Geschwindigkeiten im Kristall aufweisen, besitzen diese beim Austritt einen *Gangunterschied*. Die am Analysator durch Interferenz der Teilwellen entstandene Lichtwelle besitzt dann nicht mehr exakt die Schwingungsrichtung des Polarisators wie im ersten Fall, sondern weist Komponenten der Schwingungsrichtung des Analysators auf. Folge ist eine Aufhellung des mikroskopischen Bilds.

Eine weitere Möglichkeit ist die Betrachtung der Kristallplatte im *konoskopischen Strahlengang*. Hierbei wird die Probe statt von einem parallelstrahligen Lichtbündel von einem Lichtkegel mit großer Öffnungsweite durchstrahlt und eine Interferenzfigur in der hinteren Brennebene des Objekts beobachtet. Im Falle der senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Kristallplatte eines wirteligen Kristalls sieht man hierbei ein dunkles Kreuz und (bei Verwendung von weißem Licht) konzentrisch um den Mittelpunkt des Kreuzes angeordnete farbige Ringe. Beim Drehen des Objektstischs ändert sich das Interferenzbild nicht. Das schwarze Kreuz entsteht, da für alle Lichtwellen, deren Schwingungsrichtungen parallel oder senkrecht zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren stehen Auslöschung besteht. Die Balken des Kreuzes (Isogyren) verlaufen also parallel zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren. Die farbigen Ringe entstehen durch Interferenz der Lichtwellen der ordentlichen und außerordentlichen Strahlen, wobei je nach Lage im Lichtkegel und daraus resultierendem Gangunterschied bestimmte Anteile des weißen Lichts ausgelöscht werden. Im konoskopischen Strahlengang kann leicht der optische Charakter eines Kristalls (einachsiger Fall:  $n_e < n_o$  optisch negativ;  $n_e > n_o$  optisch positiv) ermittelt werden, indem ein Kompensator wie das sog.  $\lambda/4$ -Plättchen in den Strahlengang eingebracht wird. Im Falle eines optisch positiven Kristalls addieren sich die Gangunterschiede des Kristalls und des Kompensators und es kommt zu steigenden Interferenzfarben im I. Quadranten des Achsenbildes (blau). Beim optisch negativen Kristall beobachtet man fallende Interferenzfarben im I. Quadranten (gelb).

Experimentelles:

Zur Probenpräparation wurden mit einer Diamant-Drahtsäge Modell 3032-4 der Firma Walter Ebner/Le Locle Plättchen unterschiedlicher Dicke und kristallographischer Orientierung (s. Tabelle 6.2) aus einem bei der Czochralski-Einkristallzüchtung erhaltenen CBN-Kristall herausgeschnitten (Kristall Nr. 2 in Tab. 5.2, Kapitel 5). Diese Plättchen wurden beidseitig poliert. Die Untersuchung erfolgte mit einem Forschungsmikroskop Axioplan 2 (Abb. 6.2) der Firma Zeiss, welches Beobachtungen mit linear oder zirkular polarisiertem Licht im orthoskopischen und konoskopischen Strahlengang erlaubt.

Plättchen Nr.	Orientierung	Dicke [mm]	Anzahl
1	(001)	0,33	4
2	(hk0)	0,33	2
3	(001)	2,50	2
4	(hk0)	2,50	1

Tab. 6.2: Aus dem CBN-Einkristall Nr. 2 (Tab.5.2, Kapitel 5) präparierte Kristallplättchen

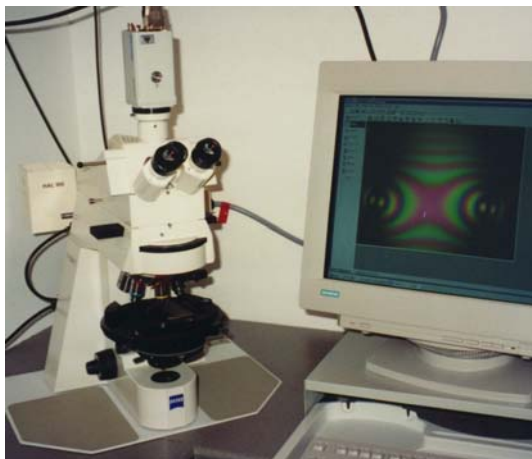


Abb. 6.2:

Forschungsmikroskop Axioplan 2  
mit angeschlossener CCD-Kamera  
und Bildschirm



### 6.2.1 Bestimmung des optischen Charakters

Die Betrachtung eines dünnen (001)-Plättchens von CBN-28 im konoskopischen Strahlengang zeigt erwartungsgemäß das typische Achsenkreuz eines optisch einachsigen Kristalls. Beim Einschalten einer  $\lambda/4$ -Platte in den Strahlengang erhält man im I. Quadranten des Kreuzes eine Verschiebung nach Gelb. Calcium-Barium-Niobat ist damit optisch einachsig negativ ( $n_e < n_o$ ) (Abb. 6.2.1).

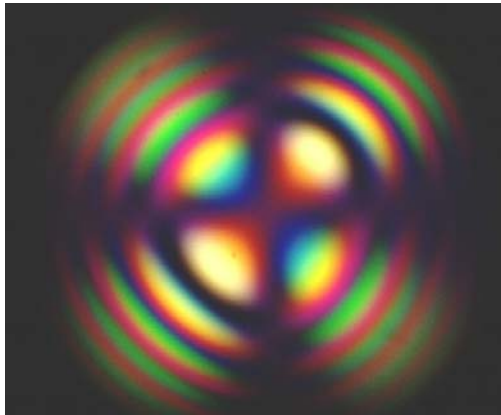


Abb. 6.2.1: Optischer Charakter von CBN, konoskopisches Bild mit  $\lambda/4$ -Platte

### 6.2.2 Baufehler in CBN-28

Die polierten Plättchen des nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten Kristalls von CBN-28 erscheinen bei der Hellfeldbetrachtung als optisch klar und homogen. Störungen oder Baufehler sind nicht erkennbar (Abb. 6.2.2.a) Im linear polarisierten Licht sollten (001)-Plättchen im orthoskopischen Strahlengang zwischen gekreuzten Polarisatoren dunkel erscheinen (Isotropie entlang der optischen Achse). Tatsächlich zeigen die Präparate jedoch eine chaotisch erscheinende Störung im Zentrum der Kristallplatte, welche von in lebhaften Interferenzfarben leuchtenden Spannungshöfen umgeben ist (Abb. 6.2.2.b). Diese Störung ist typisch für das Czochralski-Verfahren und wird in der Literatur als „Core“ oder „Ghost“ bezeichnet [Abramov et al., 1977, Kopylov et al., 1979, Reiche et al., 1980].



Abb. 6.2.2.a: (001)-Scheibe von CBN-28 im Hellfeld

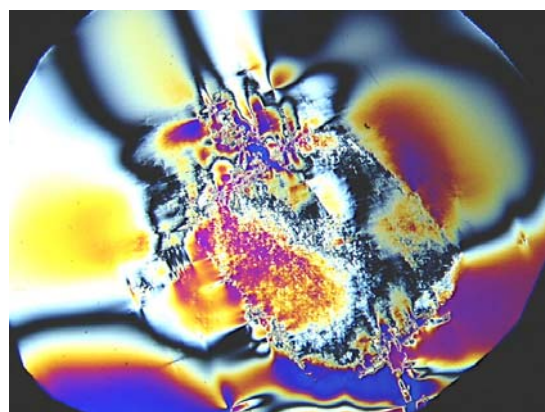


Abb. 6.2.2.b: Corebildung mit Spannungshöfen in CBN-28 (Scheibe von Abb. 6.2.2.a zwischen gekreuzten Polarisatoren)

Die Entstehung des Cores beruht auf der Tatsache, dass die Phasengrenzfläche zwischen wachsendem Kristall und Schmelze nicht eben, sondern konvex gewölbt ist. Die Anlagerungsbedingungen für neu anwachsendes Material sind in der Mitte des Kristalls daher schlechter als an den Rändern des Kristalls. Weiterhin existieren in der Schmelze Konvektionsströme, deren aufsteigende Bewegung genau in der Mitte des Tiegels auf den wachsenden Kristall trifft, wodurch die Corebildung verstärkt wird.

Tetragonale Bronzen wie CBN weisen unterhalb ihrer Phasenübergangstemperatur (PU) sogenannte 180°-Domänen auf, welche im Gegensatz zu den 90°-Domänen anderer Ferroelektrika (z. B.  $\text{BaTiO}_3$ ) im polarisierten Licht nicht sichtbar sind. Eine mit einem Heiztisch-Polarisationsmikroskop an einer dünnen Scheibe von CBN-28 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400 °C durchgeführte Untersuchung zeigte daher keine optisch sichtbaren Veränderungen beim Überschreiten der PU.

### 6.3 Thermoanalyse (DTA)

Die differentielle Thermoanalyse ermöglicht Messungen von Temperaturänderungen zwischen zwei Proben in einem identischen Temperatur-Zeit-Programm, wodurch Phasenumwandlungs- und Reaktionstemperaturen bestimmt werden können. Darüber hinaus ist eine halbquantitative Abschätzung der Reaktionswärme möglich. Beim DTA-Experiment wird die Temperaturdifferenz zwischen der zu messenden Probe und einer inerten Vergleichssubstanz, welche sich beide in identischen Edelmetalltiegeln innerhalb eines Ofens befinden, während des Ablaufs eines Temperaturprogramms erfasst. Findet in der Probe keine Reaktion oder Phasenumwandlung statt, ist das Messsignal  $\Delta T = 0$ . Im Falle des Auftretens einer wärmegetönten Reaktion in der Probe ist dagegen  $\Delta T \neq 0$ , d.h. es tritt über den zeitlichen Verlauf der Reaktion eine positive oder negative Temperaturdifferenz (entsprechend exo- oder endothermer Reaktion) auf. Die Reaktion zeigt sich im DTA-Diagramm als sog. Peak, dessen Auswertung die Ermittlung der genauen Lage der Reaktions- oder Umwandlungstemperatur ermöglicht. Die Fläche unterhalb des Peaks ist proportional zur abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden DTA-Messungen an Proben der aus boratischen Schmelzlösungen erhaltenen CBN-Kristallite und an einkristallinem Material (Czochralski-Einkristall Nr. 2 aus Tabelle 5.2, Kapitel 5) vorgenommen, um Informationen zu Schmelzverhalten und Schmelztemperatur von CBN-Mischkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung zu erhalten. Da die Schmelztemperatur von CBN oberhalb von 1450 °C liegt, wurden die Messungen im Institut für Kristallzüchtung in Berlin durch Herrn Dr. D. Klimm an einer Hochtemperatur-DTA-Messapparatur vom Typ NETZSCH STA 409C in einem SiC-Ofen mit High RG2-Probenhalter und Thermoelement Typ S durchgeführt. Die meisten Proben wurden dabei zwei Heizzyklen unterworfen.

Tabelle 6.3.1 zeigt die erhaltenen Temperaturwerte  $T_s$  (Solidustemperatur = extrapolierte Onset-Temperatur) und  $T_l$  (Liquidustemperatur = Peaktemperatur) für beide Heizzyklen der verschiedenen CBN-Zusammensetzungen. In Abb. 6.3.3 sind die Ergebnisse der Messungen in graphischer Form dargestellt.



Mol% Ca	Onset- Temperatur $T_s$ (°C) 1. Heizzyklus	Onset- Temperatur $T_s$ (°C) 2. Heizzyklus	Peak- Temperatur $T_l$ (°C) 1. Heizzyklus	Peak- Temperatur $T_l$ (°C) 2. Heizzyklus	Bemerkungen
21	1460	1458	1468,2	1464,3	CBN-21, große Kristallite
22	1464,6	1466,2	1475,5	1477	CBN-22, Kristallpulver
23	1470,1	1463,2	1476	1474	CBN-23, Kristallpulver
24	1468,4	1465,1	1479	1477	CBN-24, große Kristallite
25	1469	1467	1476,1	1472,5	CBN-25, Kristallpulver
26	1461,6	1459,5	1468,9	1466,2	CBN-26, feine Kristallite
26	1467,3	1461,6	1476,3	-	CBN-26B, Nachmessung von CBN-26
27	1459,5	1461	1467	1467,8	CBN-27, feine Kristallite
27	1468,2	1465,9	1478,4	-	CBN-27B, Nachmessung von CBN-27
28	1480	1466	1484	1471,5	CBN- Einkristall, Bulkbereich
28	1477,6	-	1483,3	-	Nachmessung von CBN- Einkristall Bulkbereich
28	1469,4	1466,9	1478	1477	CBN- Einkristall, Kappe
28	1475	1465,7	1483,5	1477	CBN- Einkristall, Endscheibe
37	1542,5	1545	1556	1555,4	CBN-37, feine Kristallite

Tab. 6.3.1: Ergebnisse der DTA-Messungen an Calcium-Barium-Niobat

Bei DTA-Messungen können aus der Form der Messpeaks Schlüsse bezüglich der Art des vorliegenden Systems gezogen werden. So liefern kongruent schmelzende Verbindungen scharfe symmetrische Peaks nach Art der Abbildung 6.3.1.a. Bei Vorliegen eines Mischkristallsystems erhält man typische, etwas breitere und asymmetrische Peaks nach Art der Abbildung 6.3.1.b [Krämer, 1979]. Alle untersuchten Zusammensetzungen von CBN lieferten derartige „Mischkristallpeaks“. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.3.2 die Peaks der Kappe (Anfangsbereich) und Endscheibe (Endbereich) des CBN-28-Kristalls Nr. 2 (Kristalllänge 53 mm, s. Tabelle 5.2 in Kapitel 5).

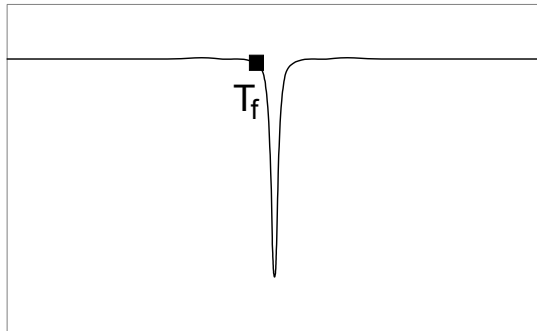


Abb. 6.3.1.a: „Idealer“ Schmelzpeak einer kongruent schmelzenden Verbindung mit Schmelzpunkt  $T_f$

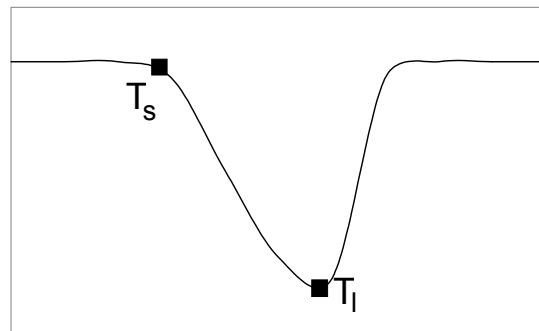


Abb. 6.3.1.b: Schmelzpeak eines Mischkristallsystems mit Solidus- ( $T_s$ ) und Liquidustemperatur ( $T_l$ )

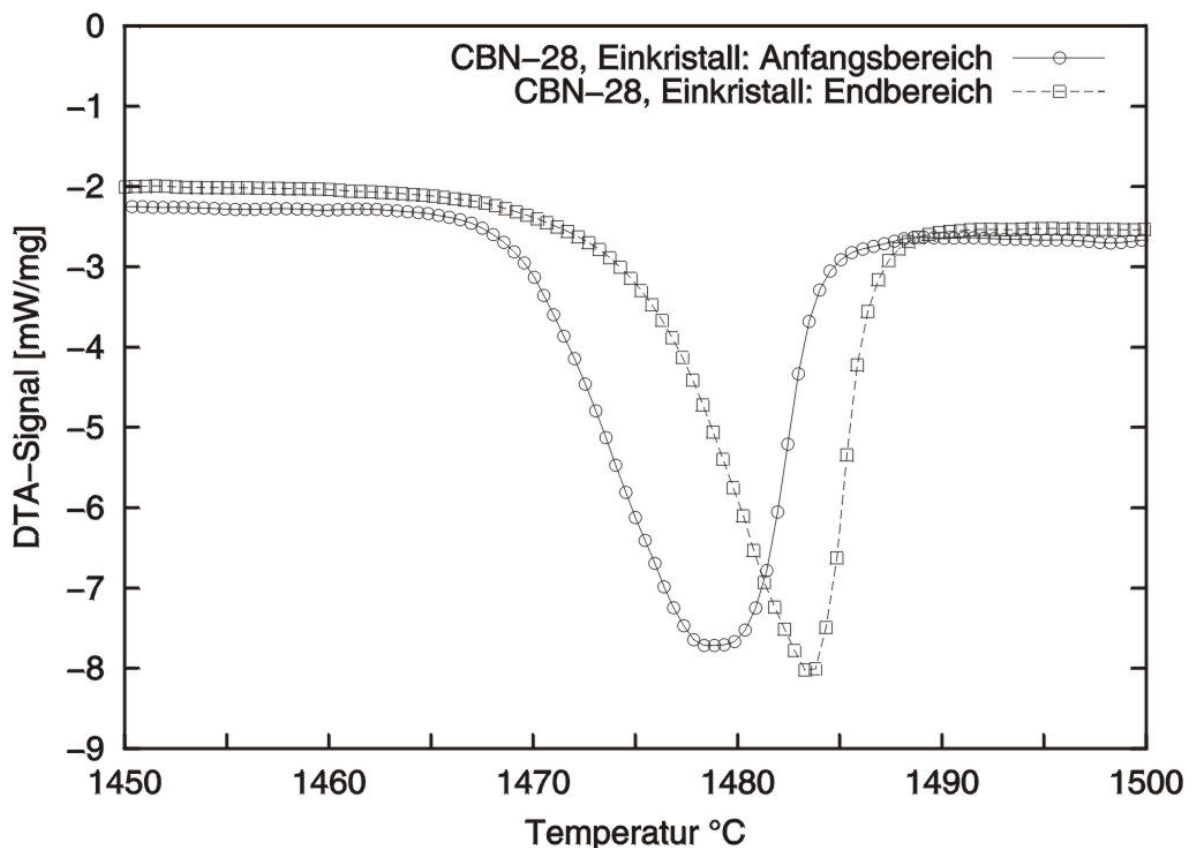
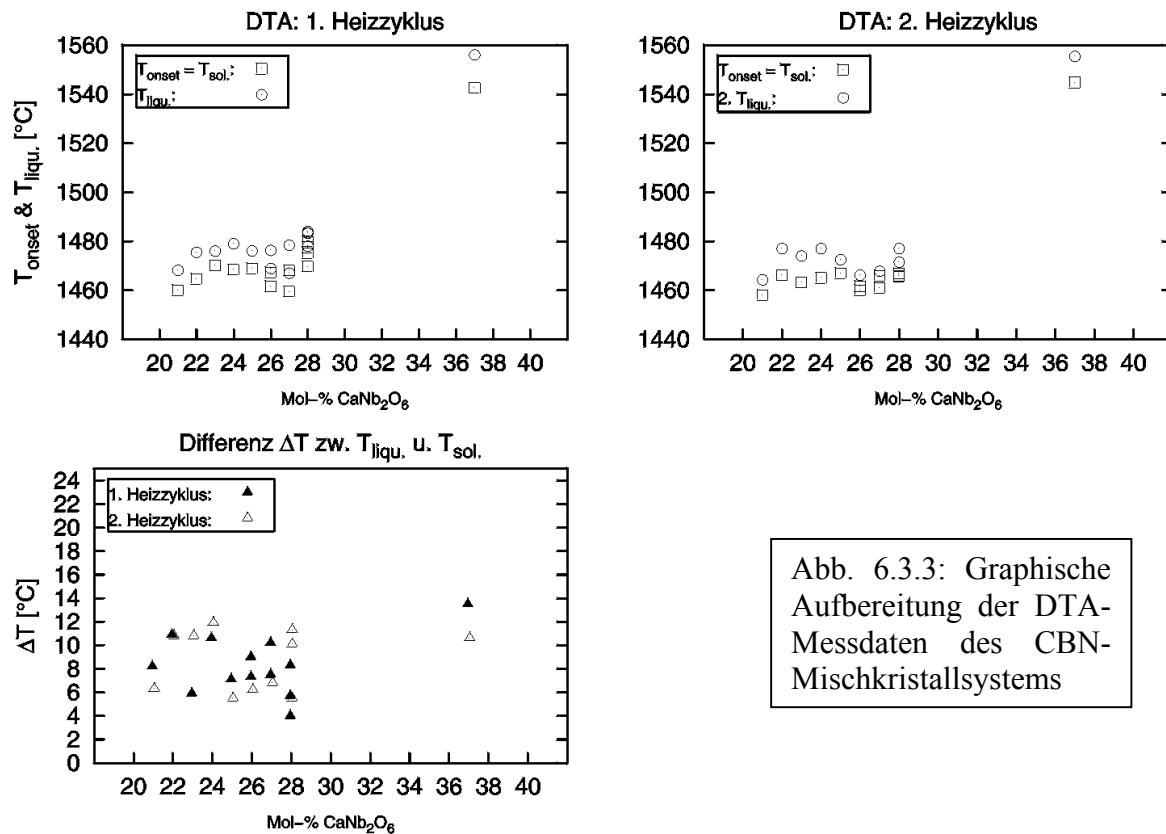


Abb. 6.3.2: Schmelzpeaks von Kappe (links) und Endscheibe eines CBN-28-Einkristalls



Zusammenfassend zeigt sich aus der Form der Messpeaks und der Interpretation der Messdaten, dass es sich bei  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0,2$  bis  $0,4$ ) um ein Mischkristallsystem mit sehr kleiner Aufspaltung zwischen Liquidus- und Soliduslinie handelt. Die beiden oberen Diagramme in Abb. 6.3.3 lassen tendenziell einen Anstieg der Solidus- und Liquidustemperaturen mit zunehmendem Ca-Gehalt des Mischkristalls erkennen. Auffallend ist die hohe Schmelztemperatur des calciumreichen  $\text{Ca}_{0,37}\text{Ba}_{0,63}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , während der Anstieg im Bereich zwischen 21 und 28 Mol% Calciumgehalt eher gering ausfällt. Die Differenz  $\Delta T$  zwischen Liquidus- und Solidustemperatur (unteres Diagramm in Abb. 6.3.3) beträgt zwischen 4 bis maximal 12 °C. Ein weiterer Hinweis für ein Mischkristallsystem mit schmaler Aufspaltung zwischen Solidus- und Liquiduskurve ist der geringe Unterschied in den Schmelz- bzw. Liquidustemperaturen ( $\Delta T_s$ -Zyklus-1 = 5,6 °C,  $\Delta T_s$ -Zyklus-2 = 1,2 °C und  $\Delta T_l$ -Zyklus-1 = 5,5 °C,  $\Delta T_l$ -Zyklus-2 = 0 °C, Tab. 6.3) zwischen Kristallanfang und Ende des CBN-Einkristalls (CBN-28, Kristall Nr. 2 in Tab. 5.2, Kapitel 5) über eine Länge von 53 mm. Auch die ebenfalls durchgeführten RFA-Messungen zeigen nur geringe Unterschiede zwischen Kappen- und Endscheibenzusammensetzung (geringer Segregationseffekt, Tab. 6.3.2).

Kristallposition	Ergebnis der RFA-Messungen	Ergebnis der DTA-Messungen 1./2. Heizzyklus
Anfang	$x(\text{Ca}) = 0,275$	$T_{\text{onset}} = 1469,4/1466,9$ °C
Mitte	$x(\text{Ca}) = 0,282$	$T_{\text{onset}} = 1480/1466$ °C
Ende	$x(\text{Ca}) = 0,282$	$T_{\text{onset}} = 1475/1465,7$ °C

Tab. 6.3.2: Segregationseffekte im CBN-Einkristall Nr.2 (Tab. 5.2, Kapitel 5),  
Zusammenfassung der RFA- und DTA-Messergebnisse

Die Postulierung eines exakten Phasendiagramms von CBN ist anhand der vorliegenden Daten, welche keine eindeutige Interpretation zulassen, leider nicht möglich. In Abb. 6.3.4 werden die Ergebnisse und Literaturdaten bezüglich der Randphasen jedoch in Form eines fiktiven Phasendiagramms zusammengefasst

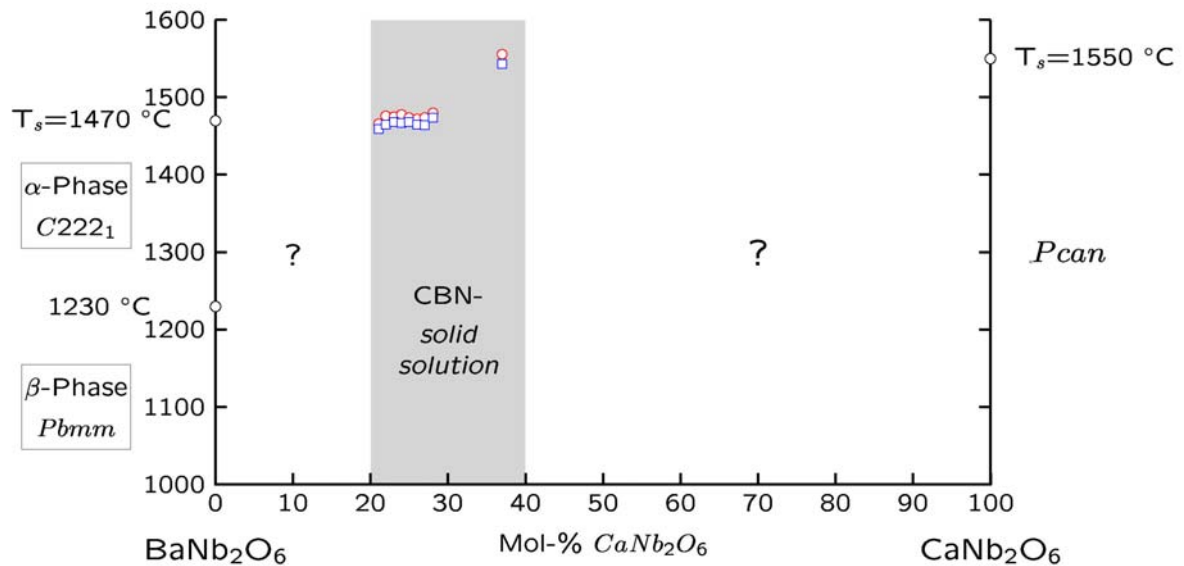


Abb. 6.3.4: Fiktives Phasendiagramm des Systems  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  –  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  mit eingezeichnetem Existenzbereich der Mischkristallphase CBN und DTA-Messwerten (Solidus- und Liquidustemperatur). Daten zu den Randphasen entnommen aus Spitsyn et al. [1982] und Jongejan [1969] bzw. den Röntgengdatenbank-Einträgen ICSD 28253/39320 und PDF 39-1392.

## 6.4 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Bei tetragonalen Bronzen wie Strontium- und Calcium-Barium-Niobat kommt es an der Phasenübergangstemperatur zu einer strukturellen Veränderung, nämlich zum Übergang von einer polaren in eine nicht polare Phase. Unterhalb der PU kristallisieren die Phasen in der azentrischen Punktsymmetriegruppe (PSG) 4mm, oberhalb der PU dagegen in der zentrosymmetrischen PSG 4/mmm. Phasenumwandlungen sind stets durch Änderungen thermodynamischer Größen (Entropie, Enthalpie, Wärmekapazität, Volumen etc.) bei der Phasenübergangstemperatur gekennzeichnet. Diese Änderungen machen sich als Anomalien bei der temperaturabhängigen Messung verschiedener Stoffeigenschaften bemerkbar. Zur Bestimmung der PU sind z. B. temperaturabhängige Messungen der Dielektrizitätskonstanten, der Doppelbrechung und der thermischen Ausdehnung, sowie die Differentielle Raster-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) geeignet.

### 6.4.1 Dielektrische Messungen

Da die Dielektrizitätskonstante (DK) ferroelektrischer Materialien in der Nähe der Phasenübergangstemperatur (PU) stark ansteigt (dielektrische Anomalie), eignen sich temperaturabhängige Messungen der DK gut zur Detektion der PU.

Für die Untersuchung von CBN stand eine auf dem Prinzip der 2-Terminal-Methode basierende Apparatur (Abb. 6.4.1.1, [Stade, 1999]) zur Verfügung, welche Relativmessungen in einem weiten Temperaturbereich (-130 bis 600 °C) ermöglicht. Absolute Werte der DK lassen sich hierbei nicht angeben, da an den Proben auftretende Randeffekte nicht berücksichtigt werden.

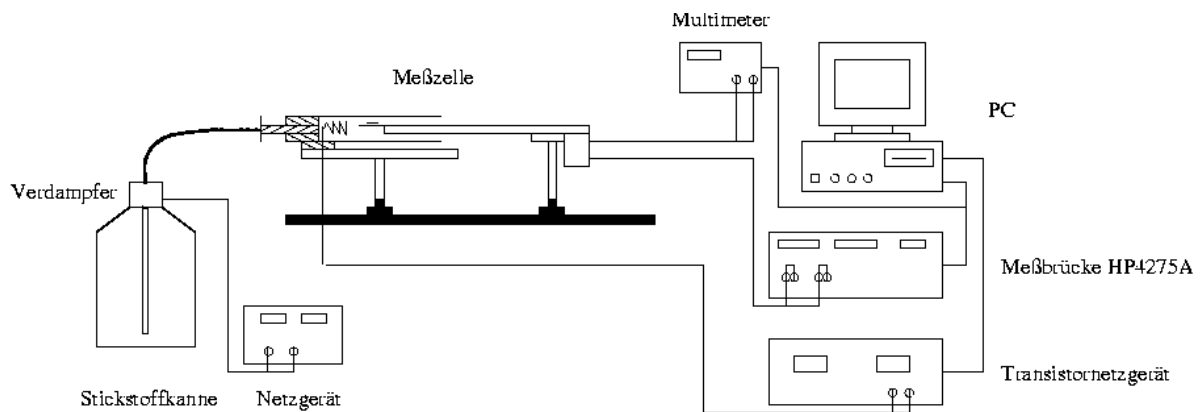


Abb. 6.4.1.1: Prinzipskizze der Meßapparatur für die temperaturabhängige DK [Stade, 1999]

Die Messzelle der Apparatur wird von einem Probenhalter in Form einer Kieselglasplatte aufgebaut, in welchen ein Kieselglasrohr eingeschoben werden kann. Dieses Rohr trägt eine Heizspirale, welche in die Zelle einströmenden Stickstoff temperiert. Unterhalb der Platte des Probenhalters befindet sich das NiCr-Ni-Thermoelement, während ein als Messelektrode fungierendes, etwa 1 cm<sup>3</sup> großes Goldplättchen auf der Kieselglasplatte positioniert ist. Die zur Messung vorgesehenen Proben von CBN bestanden aus planparallelen (001)-Plättchen, welche aus einem in (001)-Richtung gezüchteten Einkristall herausgeschnitten und dann poliert wurden. Die Plättchen wurden beidseitig mit Leitsilber beschichtet, auf das Goldplättchen gelegt, und die Oberseite mit einem Golddraht kontaktiert. Mit der Messbrücke (Hewlett-Packard 4275A) wurde die Kapazität über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 350 °C bei einer festgelegten Frequenz (hier 10 kHz)

aufgenommen. Abb. 6.4.2 zeigt deutlich den sehr starken Anstieg der Kapazität und damit der Dielektrizitätskonstanten bei Annäherung an die PU, welche bei 285 °C liegt (Definition: Peakmaximum = PU). Diese PU liegt etwa 200 °C über der PU des bekannten SBN-61.

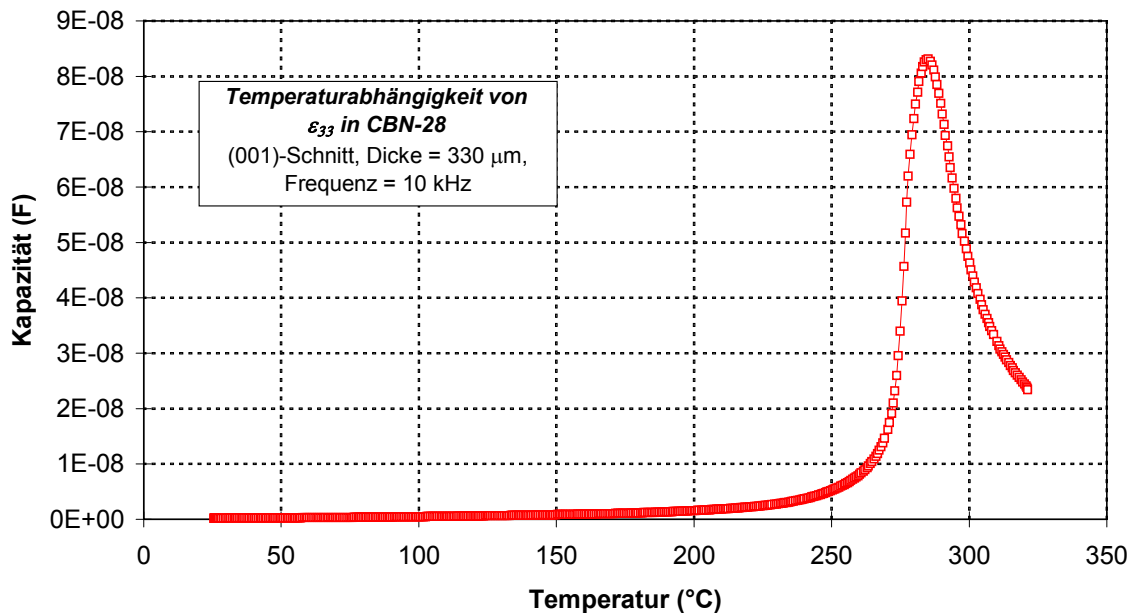


Abb. 6.4.1.2: Bestimmung der PU von CBN-28 durch temperaturabhängige Messung der Dielektrizitätskonstanten

## 6.4.2 Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung  $\Delta n$  wurde die Methode des rotierenden Analysators herangezogen. Es handelt sich hierbei um das Prinzip des Sénarmont-Kompensators [Wood et al., 1980] zur Analyse von elliptisch polarisiertem Licht. Die Anlage (schematisch in Abb. 6.4.2.1 [Stade, 1999]) wurde von Hellwig [1994] im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut.

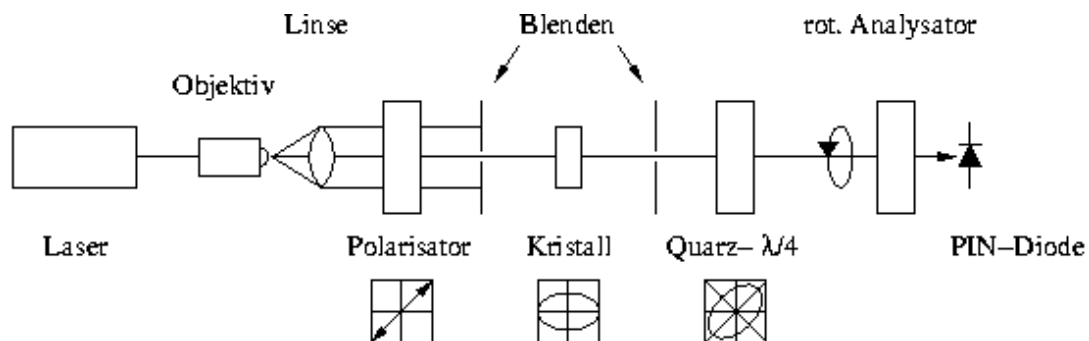


Abb. 6.4.2.1: Prinzipskizze der Meßapparatur für die temperaturabhängige Doppelbrechung [Stade, 1999]

Das für die Messung präparierte Kristallplättchen befindet sich im monochromatischen Strahlengang zwischen dem Polarisator und einer Quarz- $\lambda/4$ -Platte. Deren Schnittellipsen-Halbachsen liegen parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators und befinden sich in einer Stellung um  $45^\circ$  gedreht zur optischen Achse des Kristalls. Das linear polarisierte Licht tritt in  $45^\circ$ -Stellung in den Kristall ein und wird dabei in zwei Teilwellen mit einer Phasenverschiebung von  $\phi = \pi/2$  zerlegt. Es resultiert ein elliptisch polarisiertes Licht, welches mit seinen Hauptachsen parallel zu den  $45^\circ$ -Richtungen liegt. Nach Passieren der  $\lambda/4$ -Platte in  $45^\circ$ -Orientierung entsteht eine linear polarisierte Welle mit einer Phasenverschiebung  $\pi$ . Am Analysator wird schließlich die Richtung der Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts bestimmt. Mit zunehmender Doppelbrechung ändert sich der Drehwinkel linear mit dem Gangunterschied  $\Gamma = \Delta n d$  ( $d$  = optische Weglänge des Lichts im Kristall). Da die Orientierung des Kristall bezüglich der  $\lambda/4$ -Platte fixiert ist, muss zur Detektion des Gangunterschieds nur die Auslöschungsstellung des Analysators bestimmt werden. Hierzu wird ein sog. „Lock-in“-Verfahren verwendet, wobei die Modulationsfrequenz durch die Rotation des Analysators erzeugt und die doppelte Umlauffrequenz dem Lock-in als Referenzsignal mitgeteilt wird. Die Detektion der Lichtintensität des hier als Lichtquelle verwendeten HeNe-Lasers ( $\lambda = 632,8$  nm) erfolgt mit einer PIN-Diode, deren Signal vom Lock-in frequenzgerecht gefiltert und als Intensitäts-/Phasensignal bzw. als X/Y-Signal ausgegeben wird. Für die Phase des Signals gilt:

$$\phi = \arctan(Y/X)$$

Die Umrechnung der Werte für die Phase  $\phi$  in die Werte der Doppelbrechung  $\Delta n$  erfolgt nach:

$$\delta(\Delta n) = \Delta\phi \frac{\lambda}{2\pi d}$$

Dabei gilt:

$$\Delta\phi = \phi(T) - \phi(T_0) \text{ und}$$

$$\delta(\Delta n) = \Delta n(T) - \Delta n(T_0) \text{ mit } T_0 = \text{Raumtemperatur}$$

Abb. 6.4.2.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung an einem (hk0)-Plättchen von CBN-28. Der Phasenübergang kann gut am deutlichen Wendepunkt der Kurve bei etwa  $265^\circ\text{C}$  erkannt werden.

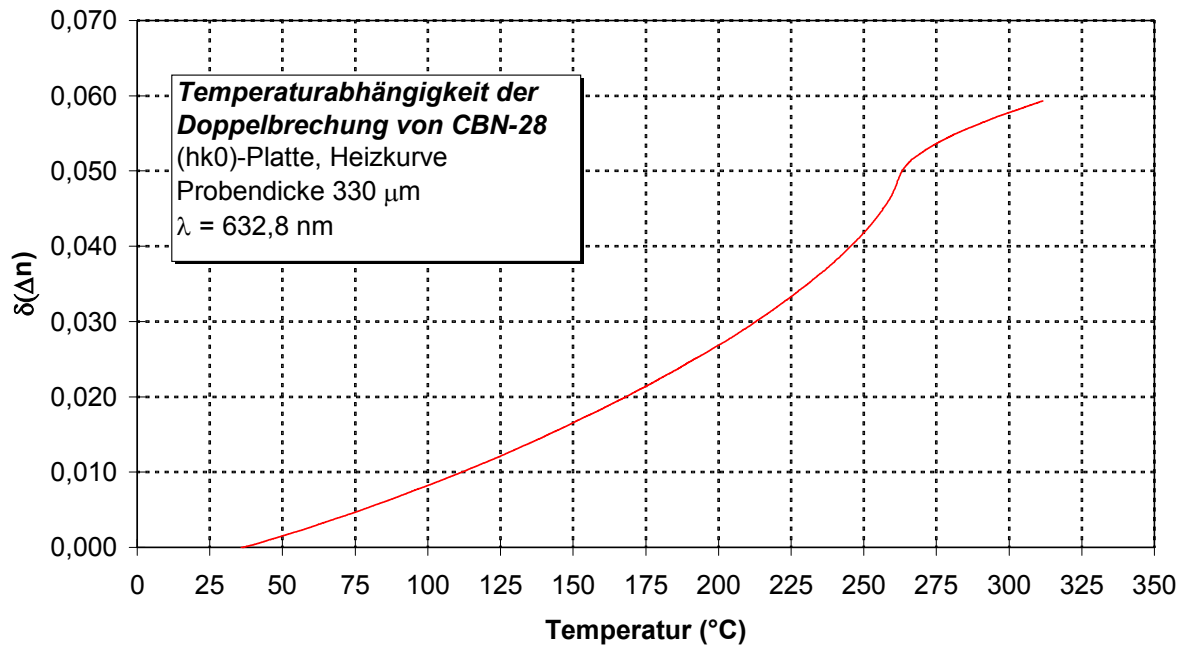


Abb. 6.4.2.2: Bestimmung der PU von CBN-28 durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung

Nach der phänomenologischen Landau-Theorie kann die freie Enthalpie  $G$  nach einem Ordnungsparameter  $\eta$  in der Umgebung einer Phasenumwandlung entwickelt werden. Der Ordnungsparameter gibt den Ordnungsgrad der Tiefphase an und soll in der Hochphase oberhalb der Übergangstemperatur  $T_c$  identisch gleich Null sein [Wirth, 1999]. Für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung gilt:

$$G(T) = G(T_0) + \frac{1}{2} A(T) \eta^2 + \frac{1}{4} B(T) \eta^4 + \frac{1}{6} C(T) \eta^6 + \dots$$

Der einfachste von Landau gewählte Ansatz ( $B$  positiv, Term 6. Ordnung vernachlässigbar) ermöglicht eine Anpassung (Landau-Fit) an experimentell erhaltene Messkurven einer kontinuierlichen Phasenumwandlung. Im Gleichgewicht (Minimum der freien Enthalpie) ist

$$\frac{dG}{d\eta} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2G}{d\eta^2} > 0 \quad \text{und es gilt:}$$

$$\eta = a(T_c - T)^\beta \quad [\text{Stade, 1999}]$$

Im Falle der Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung gilt entsprechend:

$$\delta(\Delta n) = a(T_c - T)^\beta$$



Der *kritische Exponent*  $\beta$  nimmt je nach Art des Phasenübergangs unterschiedliche Werte an. Für einen Phasenübergang 2. Ordnung ist  $\beta = 0,5$ . Abb. 6.4.2.3 zeigt das Ergebnis des Landau-Fits ( $\beta = 0,5$ ;  $T_c = 270\text{ °C}$ ) an der Messkurve der temperaturabhängigen Doppelbrechung von CBN. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Fit-Funktion mit der Messkurve bis zum Wendepunkt bei  $265\text{ °C}$ . Im Fall von CBN geht der Ordnungsparameter  $\eta$  aber nicht wie von der Landau-Theorie gefordert bei der PU auf Null zurück, sondern man beobachtet ein abweichendes Verhalten. In einem großen Temperaturbereich ( $270$  bis  $310\text{ °C}$ ) werden noch ferroelektrische Eigenschaften festgestellt, d.h. der Phasenübergang ist über einen Temperaturbereich „verschmiert“. In diesem Fall kann eine Phasenumwandlungstemperatur  $T_c$  als die Temperatur des Wendepunkts der  $\eta(T)$ -Kurve festgelegt werden [Wirth, 1999].

Derartige Phasenübergänge werden als *relaxorartig* bezeichnet, die entsprechenden Phasen nennt man *Relaxor-Ferroelektrika*. Dieses bei Strontium-Barium-Niobat seit langem bekannte Verhalten ist damit auch für Calcium-Barium-Niobat nachgewiesen.

Es gibt verschiedene Beschreibungs- und Erklärungsansätze für relaxorartige Phasenübergänge [Cross, 1987, Lehnen, 2001]. Bei Mischkristallsystemen wie SBN und CBN ist denkbar, dass im Volumen des Kristalls einzelne Mikro-Bereiche mit unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen vorhanden sind. Auch in der Hochphase können so über einen gewissen Temperaturbereich noch ferroelektrische Mikro-Bereiche existieren.

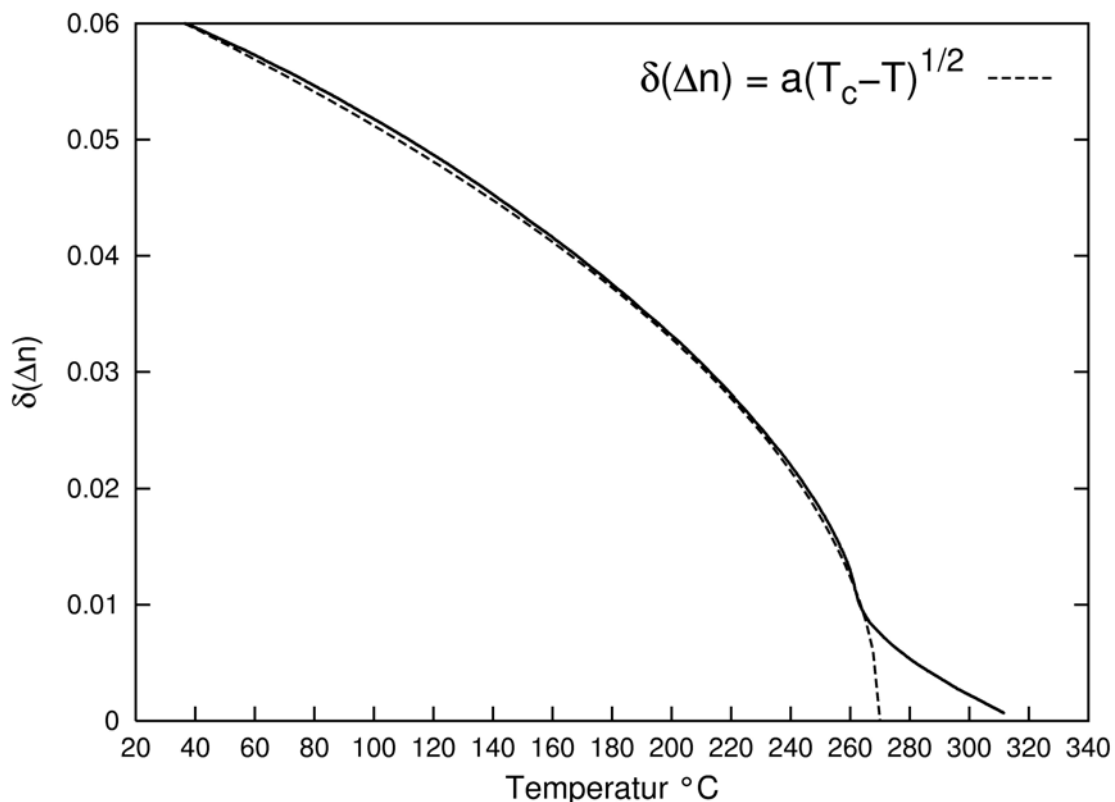


Abb. 6.4.2.3: Landau-Fitfunktion (gestrichelt) an der Messkurve der temperaturabhängigen Doppelbrechung von CBN-28 mit relaxorartigem Phasenübergang

### 6.4.3 Dilatometrie

Die temperaturinduzierte Längenänderung und die Bestimmung des Tensors der linearen thermischen Ausdehnung  $[\alpha_{ij}]$  erfolgte durch Messungen an planparallelen und polierten Plättchen des CBN-Einkristalls. Hierzu stand ein induktives Dilatometer der Firma Perkin-Elmer vom Typ TMA 15 – Series 7 zur Verfügung. Es wurden sowohl (001)- als auch (hk0)-Plättchen gemessen.

Im linearen Fall gilt für eine Längenänderung  $\Delta L$  folgender Ansatz:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \alpha_{ij} \Delta T$$

mit  $L_o$  als Länge der Probe bei einer Bezugstemperatur.

Abb. 6.4.3 zeigt die thermische Ausdehnung eines (hk0)-Plättchens von CBN-28. Die PU kann sowohl in Heiz- und Kühlkurve aufgrund des Wendepunkts leicht erkannt werden. Sie liegt hier bei 250 °C. Eine quadratische Anpassung im Bereich von Raumtemperatur bis 250 °C liefert folgende Funktion:

$$\frac{l - l_o}{l_o} = 6,6296 \cdot 10^{-6} K^{-1} \cdot \Delta T + 1,96 \cdot 10^{-8} K^{-2} \cdot (\Delta T)^2$$

Die Messung an (001)-Plättchen ergab leider keine sinnvollen Ergebnisse, da die in der Nähe der PU umklappenden 180°-Domänen des CBN einen anomalen und nicht interpretierbaren Kurvenverlauf bewirken.

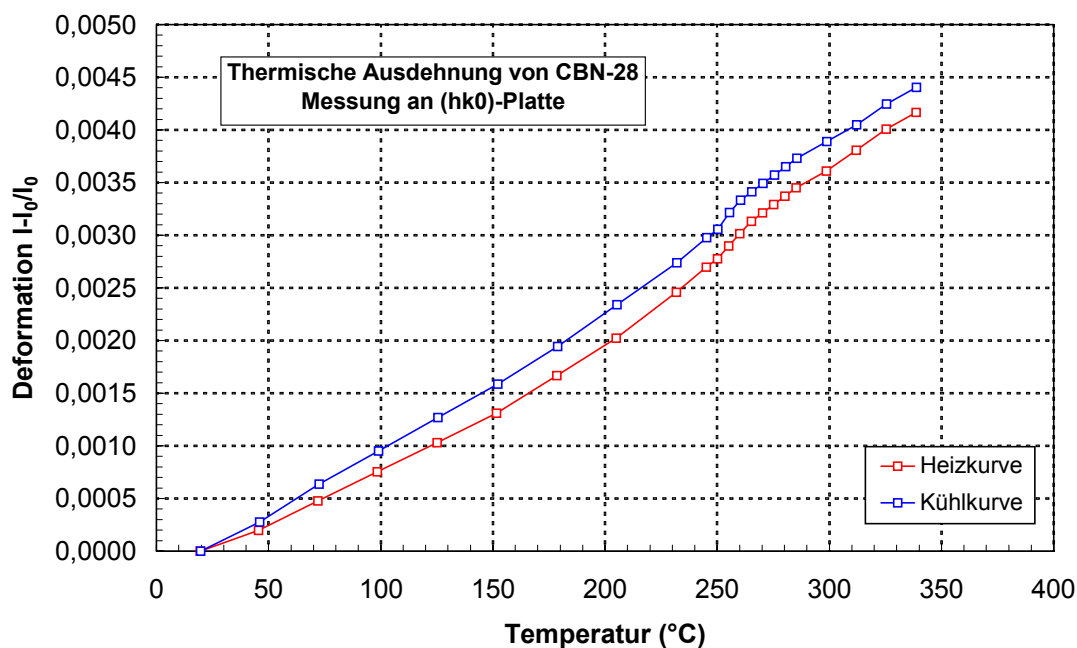


Abb. 6.4.3 Bestimmung der PU von CBN-28 durch Messung der thermischen Ausdehnung

#### 6.4.4 Differentielle Raster-Kalorimetrie (DSC)

Bei der DSC ist das Messsignal ein Maß für die momentane Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und der Referenzprobe, d.h. zwei Messsysteme sind in Differenz geschaltet. Für die kalorimetrischen Untersuchungen stand ein dynamisches Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter DSC Series 7 der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Hierbei kann die Temperatur durch ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm über weite Bereiche variiert werden und die Temperaturdifferenz zwischen den Proben wird elektrisch kompensiert, d. h. die Wärmestromdifferenz ist identisch der Heizleistungsdifferenz. In der Messzelle befinden sich Proben- und Referenztiegel jeweils in einem eigenen Ofen gleichen Typs und werden während der Messung auf derselben Temperatur gehalten. Die hierzu benötigte Heizleistung der beiden Öfen wird gemessen.

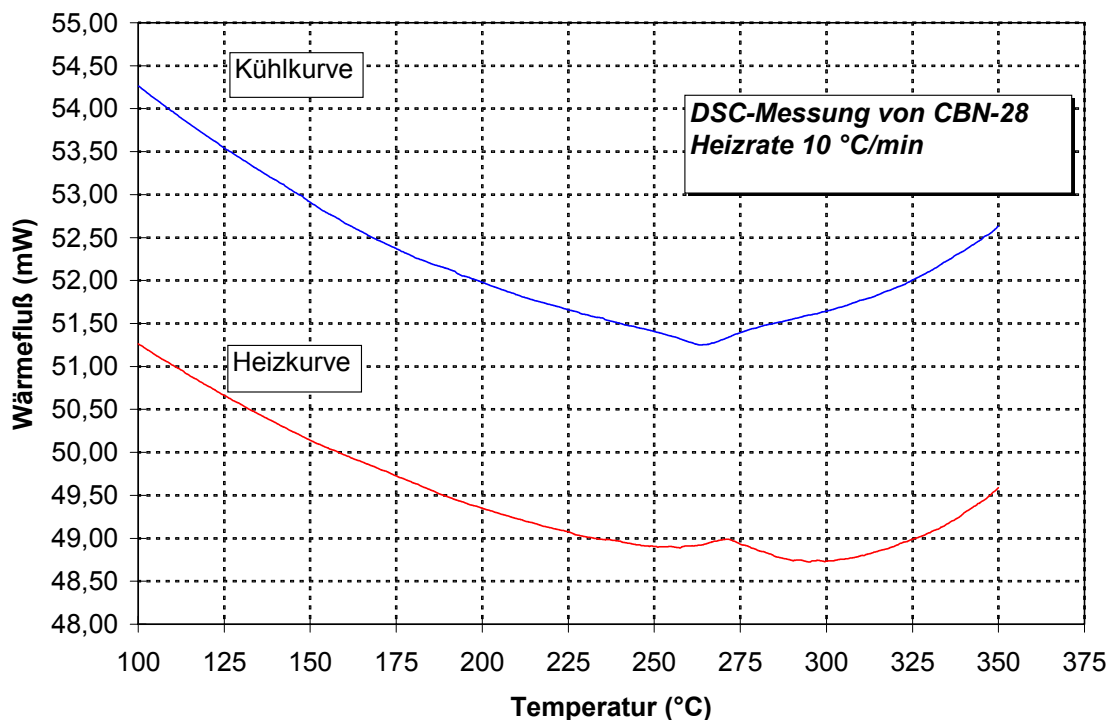


Abb. 6.4.4: Bestimmung der PU von CBN-28 durch DSC-Messungen

Auch bei den DSC-Messungen (Heiz- und Kühlkurve in Abb. 6.4.4) ist bei der PU eine deutliche Anomalie erkennbar. Die Phasenübergangstemperatur liegt demnach bei ca. 265 °C.

#### 6.4.5 Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur vom Ca/Ba-Verhältnis

Die Lage der PU bei den Mischkristallsystemen der offenen Bronzen  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  und  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  hängt stark vom Stoffmengenparameter  $x$  ab. Bei SBN ist bekannt, dass die PU von ca. 220 °C für  $\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-20) auf ca. 50 °C für  $\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-80) absinkt [Neurgaonkar, 1988, Smolenskii et al., 1959]. Nach Smolenskii [1959] und Ismailzades [1960] Untersuchungen sinkt auch bei CBN die PU mit zunehmenden Anteil des leichteren Erdalkalielements Calcium ab. Sie liegt für  $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-20) bei ca. 320 °C und bei  $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-40) bei ca. 200 °C. Eigene DSC-Untersuchungen an aus Borat-Schmelzlösungen erhaltenen CBN-Kristalliten bestätigen den Trend dieser

Literaturdaten. Tabelle 6.4.5 zeigt die Werte der Phasenübergangstemperatur für CBN-25, 27 und 37.

x(Ca)	T <sub>PU</sub> (°C)
0,25	314
0,27	294
0,37	220

Tab. 6.4.5: Phasenübergangstemperaturen einiger Zusammensetzungen von CBN (DSC-Messungen)

#### 6.4.6 Zusammenfassung der Messergebnisse zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur von CBN-28

Tabelle 6.4.6 gibt eine Übersicht der Werte der für CBN-28 mit verschiedenen Messverfahren erhaltenen Phasenübergangstemperaturen.

Messmethode	T <sub>PU</sub> (°C)
Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten	285
Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung	265
Dilatometrie	250
Differentielle Raster-Kalorimetrie	265

Abb. 6.4.6 zeigt eine graphische Darstellung der Messwerte für die PU von CBN-28 (verschiedene Verfahren) und der DSC-Messwerte für CBN-25, -27 und -37. Zum Vergleich sind Literaturwerte [Neurgaonkar et al., 1988] verschiedener Zusammensetzungen von SBN dargestellt. Man erkennt, dass mit zunehmendem Anteil des leichteren Erdalkalielements die PU von CBN im Vergleich zu SBN stärker abnimmt. Es gilt:

$$\frac{dT_u}{dx}(SBN) < \frac{dT_u}{dx}(CBN)$$

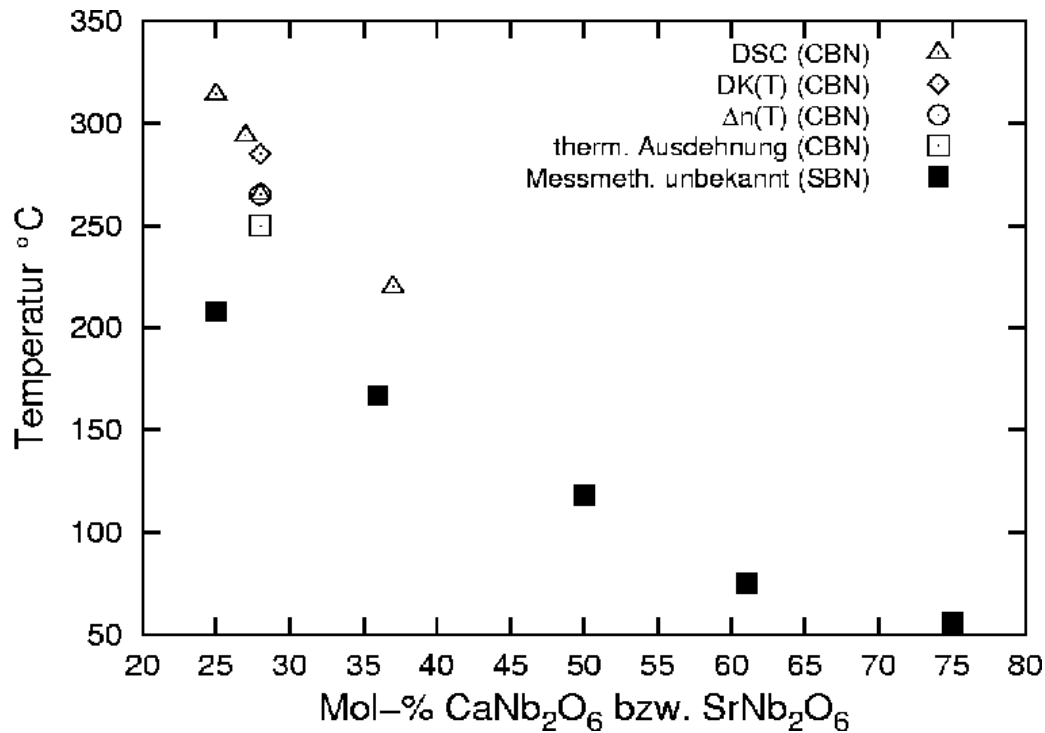


Abb. 6.4.6: Temperaturen des ferroelektrischen Phasenübergangs für verschiedene Zusammensetzungen von CBN (diese Arbeit) und SBN [Neurgaonkar et al., 1988]

## 6.5 Härtemessungen

Unter der *Härte* eines Materials versteht man den Widerstand, den ein Körper einer lokalen dauerhaften Verformung (= mechanischen Beschädigung) durch einen anderen Körper entgegensetzt. Die Härte ist eine der auffälligsten und am längsten bekannten Eigenschaften der Kristalle. Ihre experimentelle Erfassung und theoretische Deutung ist jedoch schwierig, da hier verschiedene mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Spaltbarkeit, Sprödigkeit, elastische und plastische Verformung etc. in komplexer Weise zusammenwirken. Die Härteeigenschaften von Kristallen sind primär mit den chemischen Bindungsverhältnissen, sekundär mit der Mobilität von Gitterdefekten (Versetzungen) korreliert. Sehr kleine Bindungsabstände zwischen den die Kristallstruktur aufbauenden Atomen bzw. Ionen oder hohe Formalladungen der Bindungspartner führen zu sehr harten Kristallen. Am oberen Ende der Härteskala finden sich daher Materialien mit stark gerichteten und sehr festen (kurzen) Bindungen (Diamant, Siliciumcarbid). Geringe Härte haben dagegen Kristalle, die große Kationen mit niedriger Formalladung enthalten (z. B. NaCl) oder solche mit Schichtstrukturen, wobei zwischen den Schichten nur schwache Van-der-Waals-Bindungskräfte wirken (z. B. Graphit). Die Härte eines Materials kann bei Kenntnis der Gitterenergie abgeschätzt werden. Eine hohe Gitterenergie bedingt auch eine große Härte, gleiches gilt für die spezifische Oberflächenenergie.

Versetzungen als typische Gitterdefekte in Kristallen spielen eine bedeutende Rolle für den Grad der Härte eines Materials. Ist die Mobilität der Versetzungen hoch wie in vielen Metallen, so hat das Material eine geringe Härte. In keramischen Stoffen ist dagegen die Beweglichkeit der Versetzungen bei Raumtemperatur sehr gering, was deren große Härte erklärt. Legierungen können durch gezielte Hemmung der Versetzungsbewegung (z. B. durch Erzeugung von Ausscheidungen im Werkstück, welche die im Metall vorhandenen Gleitsysteme blockieren) gehärtet werden.

Es gibt zahlreiche unterschiedliche Methoden zur Härtebestimmung. Entsprechend der Messanordnung bzw. dem Typ der mechanischen Beanspruchung werden verschiedene Härtearten unterschieden (Tabelle 6.5.1):

Härteprüfverfahren	Härtetyp	Prüfkörper	Messparameter
Mohs	Ritzhärte	Skala von 10 Standard-Mineralen	Ritzverletzung
Rosival	Schleifhärte	Schleifmittel	Schleifverlust bis zur Unwirksamkeit des Schleifmittels
-	Bohrhärte	Diamantbohrer	Eindringtiefe/Zeit
Brinell	Eindruckhärte	Stahl- oder Hartmetallkugel	Prüfkraft/Eindruck-Oberfläche
Rockwell B	Eindruckhärte	Stahlkugel	Prüfkraft/Eindringtiefe
Rockwell C	Eindruckhärte	Diamantkegel	Prüfkraft/Eindringtiefe
Vickers	Eindruckhärte	tetragonale Diamantpyramide	Prüfkraft/Eindruckdiagonale
Knoop	Eindruckhärte	rhombische Diamantpyramide	Prüfkraft/Eindruckdiagonale

Tab. 6.5.1: Übersicht der wichtigsten Härteprüfmethode

Während die mit einem sogenannten Ritzbesteck (Skala von 10 Mineralen aufsteigender Härte) durchgeführte Ritzhärtebestimmung nach Mohs nur eine qualitative Einordnung der Härte eines Kristalls ermöglicht, handelt es sich bei den anderen Prüfmethode um quantitative Verfahren. In der Materialwissenschaft besonders nützlich ist das Mikrohärte-Prüfverfahren nach Vickers. Hierbei wird eine Diamantpyramide mit einer definierten, sich langsam („statisch“) bis zu ihrem Höchstwert steigernden Kraft in das Material eingedrückt. Im Anschluss wird mit Hilfe eines Mikroskops die Länge der Diagonalen des entstandenen Eindrucks gemessen und die sog. Vickershärte HV nach folgender Gleichung bestimmt:

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot F/d^2$$

mit

$d[\mu\text{m}] = (d_1 + d_2)/2$  und Prüfkraft (F) in [p]

Besonders genaue Ergebnisse liefert das Vickers-Messverfahren bei der Härteprüfung an duktilen Proben wie Metallen und bestimmten Halbleitern. Schwankungen der chemischen Zusammensetzung in einem Prüfmaterial können bei den Messungen durch lokale Abweichungen der Härte erkannt werden. Auch der Einfluss mechanischer, thermischer oder chemischer Behandlungen der Probe ist durch Härteunterschiede erkennbar. Leider eignet

sich das Eindruckverfahren weniger gut für transparente und spröde Materialien, da die Eindrücke aufgrund von Rissbildung und anderer Probleme nur schlecht auszumessen sind.

#### Experimentelle Ergebnisse

Die an  $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-28) durchgeführte Ritzhärtemessung nach Mohs wurde mit einem üblichen Probenbesteck (Minerale Talk bis Korund) vorgenommen und zeigt eine gewisse Härteanisotropie des Materials. Die Mohshärte auf einer polierten (001)-Scheibe (also senkrecht zur tetragonalen Achse) beträgt 5, die Mohshärte auf einer natürlichen (hk0)-Fläche (parallel zur c-Achse) dagegen 5,5.

Probe	Ritzhärte
CBN-28 (001)-Platte	5 (= Härte von Apatit)
CBN-28 (hk0)-Fläche	5,5 (= Härte zwischen Apatit und Feldspat)
SBN-61 [Prokhorov et al., 1990]	5,5

Tab. 6.5.2: Ritzhärte von CBN-28

Nach Literaturwerten [Prokhorov et al., 1990] ist die Ritzhärte von CBN-28 der Mohshärte von SBN-61 vergleichbar. Die nur mäßige Härte der tetragonalen Bronzen ist durch das Vorhandensein der großen Gastionen in den A1- und A2-Lücken und der damit verbundenen Aufweitung der Struktur zu erklären.

Aufgrund der gegenüber der Härte des allgegenwärtigen Quarzstaubs (Mohshärte 7) geringen Härte der tetragonalen Bronzen sind für optische Zwecke polierte Oberflächen von SBN und CBN sehr empfindlich und vor Staubeinwirkung zu schützen.

Die Mikrohärtemessung nach Vickers wurde an polierten Proben mit dem Mikrohärtetester MHT-10 der Firma Paar Physica durchgeführt. Der Mikrohärtetester ist auf einem Forschungsmikroskop Axioplan 2 der Firma Zeiss montiert. Als Referenz wurde die Aluminiumbronze „Nordisches Gold“ ( $\text{Cu}_{89}\text{Al}_{15}\text{Zn}_5\text{Sn}_1$ ) (Abb. 6.5.1) mitgemessen. Der Härteeindruck in der duktilen Referenzsubstanz ist scharf begrenzt und sehr gut ausmessbar.

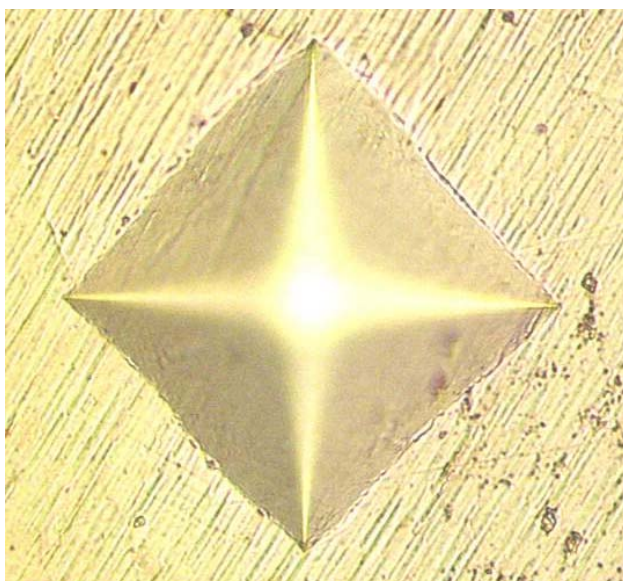


Abb. 6.5.1:  
Mikrohärteeindruck von „Nordischem Gold“  
Die Länge der Diagonalen beträgt  $72\ \mu\text{m}$ , die Vickershärte HV beträgt  $144\ \text{kp/mm}^2$



Die Abbildungen 6.5.2 bzw. 6.5.3 zeigen die Mikrohärteeindrücke von CBN in [001]- und [hk0]-Richtung. Man erkennt die starke Rissbildung durch den spröden Bruch der Substanz, welche eine sinnvolle Auswertung der in [hk0]-Richtung gewonnenen Eindrücke verhindert. Auch bei dem Eindruck auf dem (001)-Plättchen lässt sich die Länge der Diagonalen nur grob bestimmen, da die Transparenz des Materials keine eindeutige Begrenzung des Eindrucks erkennen lässt. Nach Ausmessung mehrerer in [001]-Richtung erhaltener Eindrücke kann die Vickershärte von CBN-28 auf ca.  $400 \text{ kp/mm}^2$  abgeschätzt werden, was nach der Umrechnungsformel von Mott [1957] einer Mohshärte von etwa 5 entspricht.

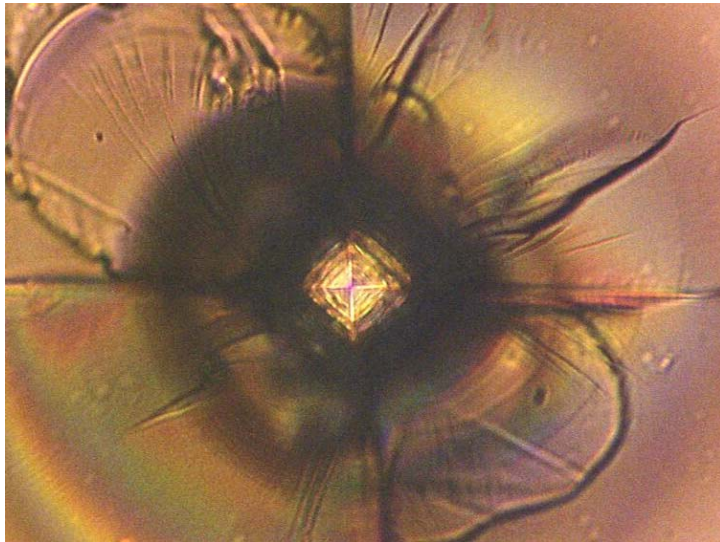


Abb. 6.5.2:  
Mikrohärteeindruck in CBN  
(001)-Plättchen

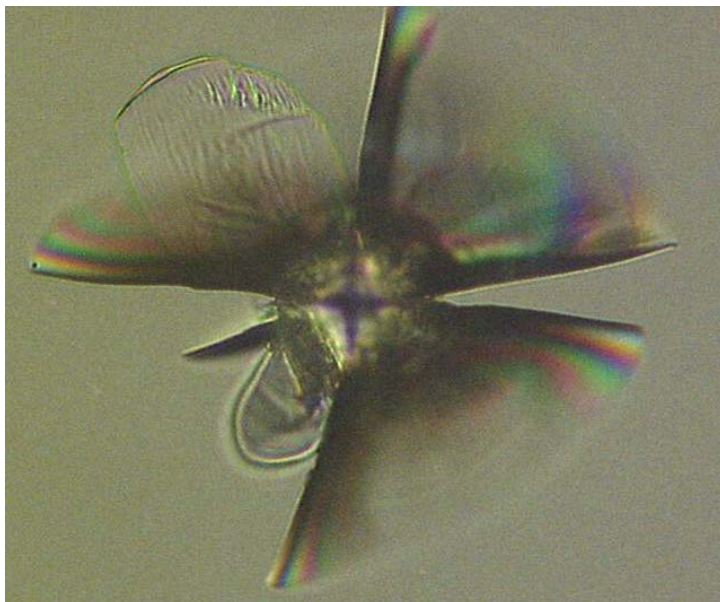


Abb. 6.5.3:  
Mikrohärteeindruck in CBN  
(hk0)-Plättchen

## 6.6 Dichtebestimmung

Die bei chemischen Elementen beobachteten Dichtewerte liegen zwischen 0,534 (Lithium) und 22,65 g/cm<sup>3</sup> (Iridium) und steigen mit der Atommasse und der Packungsdichte der beteiligten Atome. Die Dichten chemischer Verbindungen liegen innerhalb dieser Extremwerte. Phasen mit homogener chemischer Zusammensetzung besitzen eine einheitliche Dichte, während Schwankungen in der Zusammensetzung sich als lokale Dichteunterschiede bemerkbar machen.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Dichtebestimmung. Zur Ermittlung der Dichte von CBN wurde die Auftriebsmethode mit einer hydrostatischen Waage (Sartorius YDK 01 Specific Gravity Determination Kit) angewendet, welche auf dem Archimedischen Prinzip beruht: Ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper erfährt eine nach oben gerichtete Auftriebskraft. Diese Kraft ist dem Betrag nach gleich der Gewichtskraft der durch das Volumen des Körpers verdrängten Flüssigkeit. Bei einer Wägung des Körpers sowohl in Luft, als auch in Wasser kann nach folgender Formel die Dichte bestimmt werden:

$$\rho = \frac{W(a)}{W(a) - W(fl)} \cdot \rho(fl)$$

mit

$\rho$  = Dichte des Festkörpers

$\rho(fl)$  = Dichte der Prüfflüssigkeit

$W(a)$  = Gewicht des Festkörpers in Luft

$W(fl)$  = Gewicht des Festkörpers in der Flüssigkeit

### Experimentelle Ergebnisse

Zur Dichtemessung an CBN-28 wurde ein in [hk0]-Richtung gezüchteter, birnenförmiger Kristall von etwa 1 cm<sup>3</sup> Volumen herangezogen (Kristall Nr. 3 in Tab. 5.2, Kapitel 5). Die Dichte von Ca<sub>0,28</sub>Ba<sub>0,72</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> beträgt demnach 5,334 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte von Sr<sub>0,61</sub>Ba<sub>0,39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wird in der Literatur [Prokhorov et al., 1990] mit 5,4 g/cm<sup>3</sup> angegeben. Die berechnete Röntgendichte von CBN-28 beträgt 5,294 g/cm<sup>3</sup>.

## 6.7 Absorptionsmessungen

Abb. 6.7 zeigt die Lichtabsorption einer (001)-Platte von CBN-28 im Wellenlängenbereich von 200 bis 2500 nm. Die Messung erfolgte mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. G. Meyer durch Frau Dr. C. Wickleder im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln an einem Absorptionsspektrometer Carey 05E der Firma Varian. Das Material ist demnach im sichtbaren Bereich ab 400 nm und im nahen und mittleren Infrarot transparent. Der kleine Sprung bei 800 nm ist gerätebedingt, da hier ein Lampenwechsel erfolgt. Zum ultravioletten Bereich  $< 400$  nm existiert eine starke Absorptionskante, so dass CBN-28 für UV-Licht nahezu undurchlässig ist. Eine weitere an einer (hk0)-Platte durchgeführte Messung lieferte identische Ergebnisse.

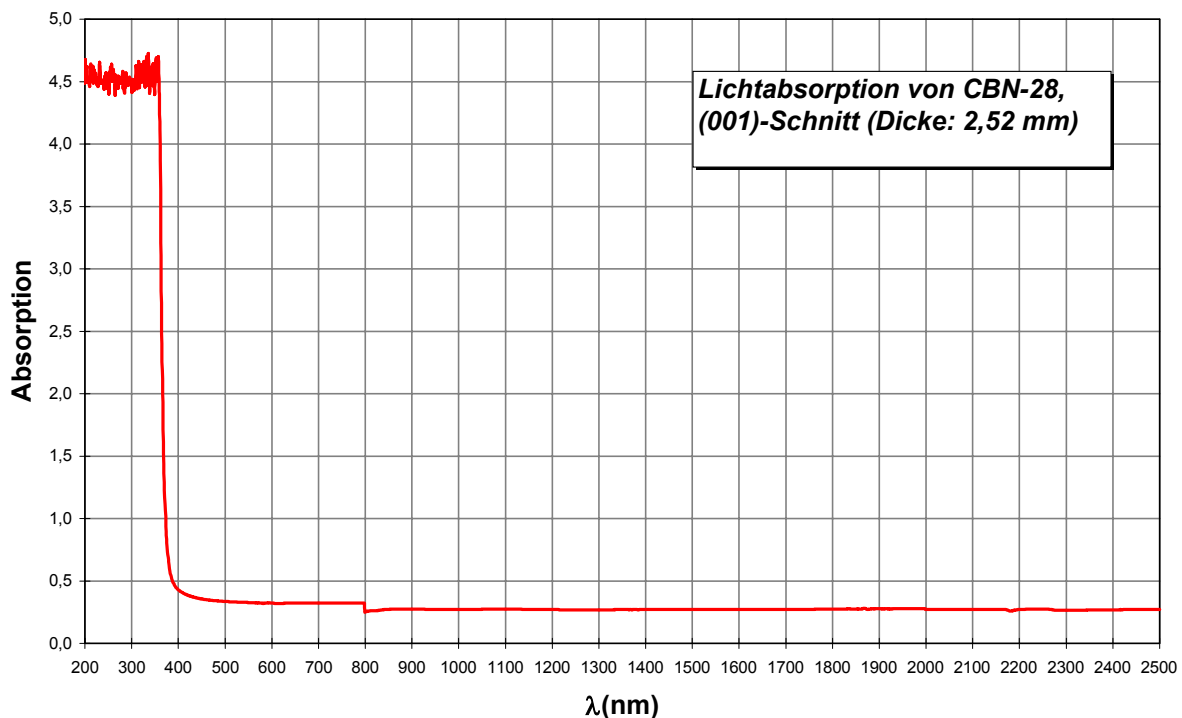


Abb. 6.7: Lichtabsorption einer (001)-Platte von CBN-28

## 6.8 Brechwertbestimmung

Die Brechwerte von CBN und ihre wellenlängenabhängige Dispersion wurden mit der Prismenmethode in senkrechter Inzidenz ermittelt. Im tetragonalen Kristallsystem verläuft die optische Achse parallel zur kristallographischen c-Achse. Daher genügte zur Bestimmung von  $n_e$  und  $n_o$  die Präparation eines Prismas mit (hk0) als Eintrittsfläche. Das mit einer Diamant-Drahtsäge aus dem nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten CBN-Einkristall Nr. 2 (Tabelle 5.2 in Kapitel 5) herausgeschnittene Prisma wurde auf den gegenüberliegenden (hk0)-Flächen poliert (Abb. 6.8.1). Der Prismenwinkel beträgt  $18,72023 \pm 0,00062^\circ$ . Die Messung erfolgte an einem Präzisionsgoniometer (Winkelauflösung 3 Bogensekunden) der Firma Möller-Wedel, welches Brechwertbestimmungen für dreizehn verschiedene Wellenlängen zwischen 365 und 2325 nm ermöglicht. Das zur Messung benötigte Licht wird durch verschiedene Spektrallampen erzeugt (charakteristische Spektrallinien) und im Bereich zwischen 365 und 1083 nm mit einer CCD-Kamera detektiert. Zur Erfassung des infraroten Bereichs kommt ein gekühlter PbS-Detektor zur Verwendung. Die Messwerte sind korrigiert mit dem Brechwert von Luft (Edlen-Formel).

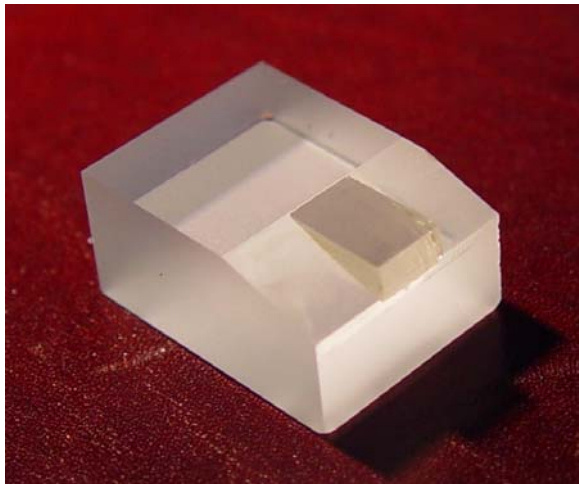


Abb. 6.8.1: Prisma aus CBN-Einkristall für Brechwertbestimmung Polivorgang

Ergebnisse:			zum Vergleich:	
Wellenlänge $\lambda$ (nm)	$n_e$ (CBN-28)	$n_o$ (CBN-28)	$n_e$ (SBN-61) [Woike, 2001]	$n_o$ (SBN-61) [Woike, 2001]
404,6	2,39434	2,50019	2,4507	2,4973
435,8	2,35462	2,44939	2,4035	2,4453
480,0	2,31574	2,40090	2,3582	2,3956
546,0	2,27880	2,35482	2,3155	2,3490
587,6	2,26276	2,33518	2,2973	2,3292
643,8	2,24653	2,31547	2,2789	2,3092
706,5	2,23287	2,29926	2,2640	2,2929
852,1	2,21336	2,27529	2,2417	2,2687
1014,0	2,20014	2,25938	2,2271	2,2530
1083,0	2,19583	2,25450	2,2224	2,2481
1529,6	2,17788	2,23395	2,2030	2,2270
1970,1	2,16646	2,21904	2,1895	2,2124
2325,4	2,15685	2,20795	2,1786	2,2006

Tab. 6.8.1: Brechungsindizes des außerordentlichen und ordentlichen Strahls von CBN-28 (ungepolter Kristall, diese Arbeit) und SBN-61 (ungepolter Kristall, [Woike et al., 2001])  
Mittlerer Fehler kleiner  $\pm 0,00004$

Die gemessenen Brechwerte wurden an eine vierparametrische Sellmeier-Gleichung der Form

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2$$

angepasst ( $\lambda$  in  $\mu\text{m}$ ).

Es ergeben sich die in Tabelle 6.8.2 aufgeführten Koeffizienten. Die  $\chi^2$ -Werte stellen die Summe der quadrierten Differenzen zwischen den Messwerten und den berechneten Werten dar und sind somit ein Maß für die Qualität der Anpassung.

	A	B	C	D	$\chi^2$
$n_e$	4,74803	0,11165	0,05062	0,02164	$1,0699 \cdot 10^{-7}$
$n_o$	4,99401	0,13513	0,05446	0,02675	$4,4569 \cdot 10^{-8}$

Tab. 6.8.2: Sellmeier-Koeffizienten für eine Anpassung der Hauptbrechwerte

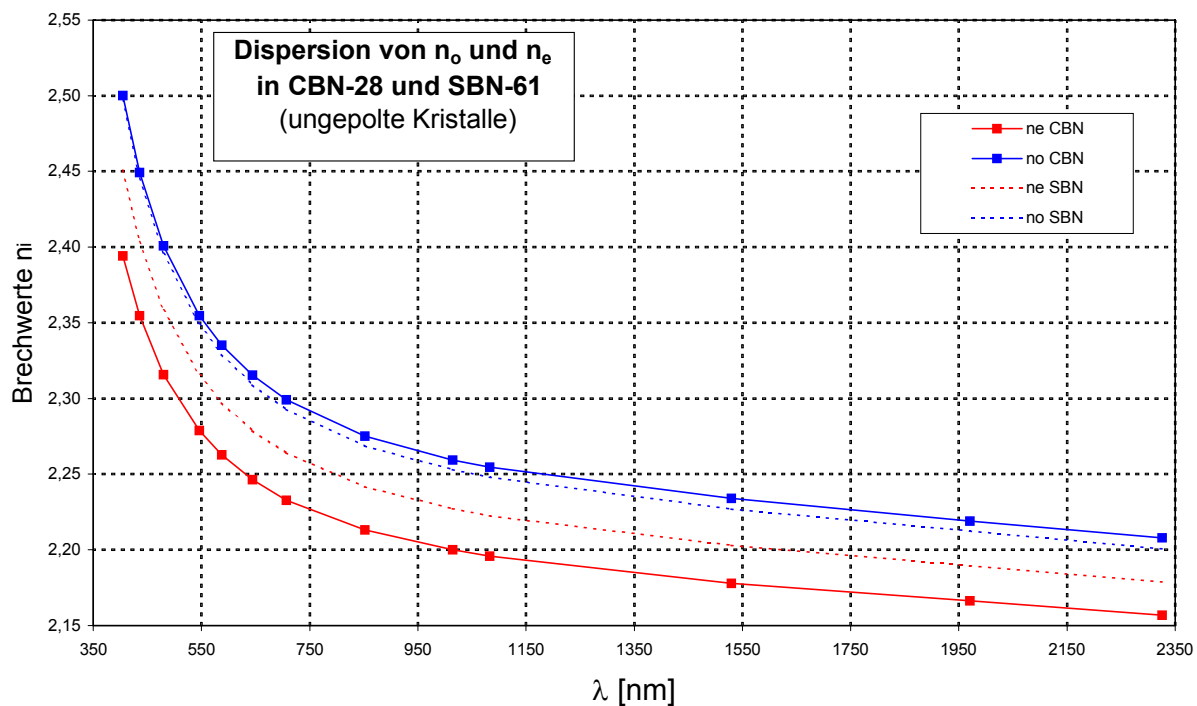
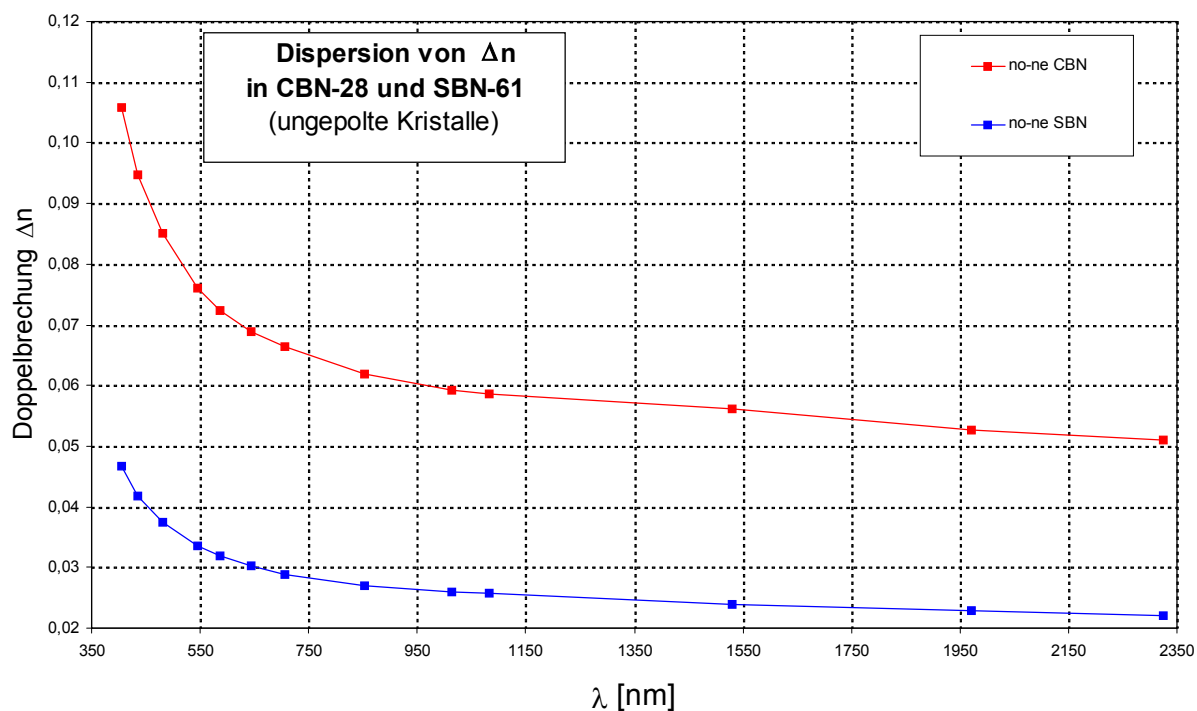


Abb. 6.8.2: Wellenlängenabhängige Dispersion in CBN-28 und SBN-61

Abb. 6.8.3: Wellenlängenabhängigkeit von  $\Delta n$  in CBN-28 und SBN-61

## 6.9 Einkristallstrukturbestimmung und hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD)

### 6.9.1 Einkristallstrukturbestimmung an Kristalliten von CBN-25 aus Borat-Schmelzlösungen

Zur Vermessung auf dem Vierkreisdiffraktometer (Typ Enraf-Nonius MACH 3,  $\omega/2\theta$ ) wurden aus Kristallnadeln des aus boratischen Schmelzlösungen gewonnenen  $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-25) kugelförmige Präparate geschliffen. Die Ergebnisse dieser erstmaligen Einkristallstrukturbestimmung an Calcium-Barium-Niobat sind in den Tabellen 6.9.1.a und 6.9.1.b zusammengestellt. Abb. 6.9.1 zeigt die Elementarzelle von CBN-25.

Gitterkonstanten (Å)	a = 12,4515(4) c = 3,9673(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	V = 615,09(4)
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle	Z = 5
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4bm (Nr.100)
Kristalldurchmesser (mm)	0,26
Messgerät	Nonius MACH 3, $\omega/2\theta$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator), $\lambda = 0,71069$ Å
Messtemperatur (K)	293(2)
Messbereich	$3,27^\circ < 2\theta < 33,98^\circ$
Indexbereich	$-19 < h < 19, -19 < k < 19, -6 < l < 4$
Standard-Intervallzeit	3600 s
Standard-Reflexe	3/h
Standard-Decay	-6,4 %
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	kugelförmig
Zahl der verfeinerten Parameter	73
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	10,810
gemessene Reflexe	7545
symmetrieunabhängige Reflexe	1222
beobachtete Reflexe $I_0 > 2\sigma(I)$	1106
R <sub>int</sub>	0,1230
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,458
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,0415 ; 0,1292
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0585 ; 0,1324

Tab. 6.9.1.a: Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von CBN-25 aus Borat-Schmelzlösungsmittel

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Nb1	2b	0	0,5	0,0307(6)	0,0057(3)
Nb2	8d	0,07306(4)	0,20966(4)	0,02237(16)	0,0071(2)
Ba	4c	0,17235(3)	0,67235(3)	0,5099(4)	0,0178(3)
Ca	2a	0	0	0,526(3)	0,0113(11)
O1	8d	0,3437(5)	0,0065(5)	-0,017(4)	0,028(2)
O2	8d	0,1396(7)	0,0698(5)	-0,038(4)	0,044(4)
O3	4c	0,2841(4)	0,7841(4)	0,004(6)	0,020(2)
O4	2b	0	0,5	0,493(8)	0,046(5)
O5	8d	0,3078(13)	0,4061(11)	0,480(5)	0,016(3)
O6	8d	0,2867(12)	0,4471(13)	0,485(6)	0,019(3)

Tab. 6.9.1.b Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren ( $U_{eq} = U_{11} + U_{22} + U_{33} / 3$ )

Diskussion unter Berücksichtigung der Daten der erhaltenen res-Datei:

Die Sauerstoffatome O5, O6 liegen auf allgemeiner Lage, d.h. es existieren 8 symmetrieäquivalente Positionen, von welchen aber nur 4 statistisch besetzt sind. Die xyz-Koordinaten von O5, O6 sind ungefähr gleich, beide Atome „teilen“ sich diese aufgesplitteten Lagen. Hierdurch kommt es zu der für die tetragonalen Bronzen typischen Oktaederverkippung. Barium sitzt speziell auf einer 4c-Lage, weist also 4 symmetrieäquivalente Lagen auf, welche statistisch nicht alle besetzt sind (Unterbesetzung: statt 0,5 nur 0,475). Calcium sitzt speziell auf einer 2a-Lage, weist also 2 symmetrieäquivalente Lagen auf, welche ebenfalls statistisch nicht alle besetzt sind (Unterbesetzung: statt 0,25 nur 0,157). Die der größeren A2-Lücke entsprechende 4c-Lage wird von Calcium nicht besetzt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse stützt damit die aufgrund kristallchemischer Überlegungen postulierte Theorie einer ausschließlichen Besetzung der kleineren A1-Lücken durch Calcium (Kapitel 2.4). Beim Vergleich mit Literaturdaten der Strukturanalysen von Strontium-Barium-Niobat zeigt sich, dass Strontium im Gegensatz zu Calcium sowohl die 2a-, als auch die 4c-Lage (in SBN-75, [Jamieson et al., 1968] bzw. eine der A2-Lücke entsprechende 8d-Lage (in SBN-61, [Chernaya et al., 1997] besetzt.

#### Summenformel

$$\text{Nb1} : 8 \cdot 0,25 = 2$$

$$\text{Nb2} : 8 \cdot 1,00 = 8$$

$$\text{Ba} : 8 \cdot 0,47571 = 3,81$$

$$\text{Ca} : 8 \cdot 0,15694 = 1,26$$

$$\text{O1} : 8 \cdot 1,00 = 8$$

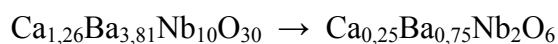
$$\text{O2} : 8 \cdot 1,00 = 8$$

$$\text{O3} : 8 \cdot 0,50 = 4$$

$$\text{O4} : 8 \cdot 0,25 = 2$$

$$\text{O5} : 8 \cdot 0,5 = 4$$

$$\text{O6} : 8 \cdot 0,5 = 4$$





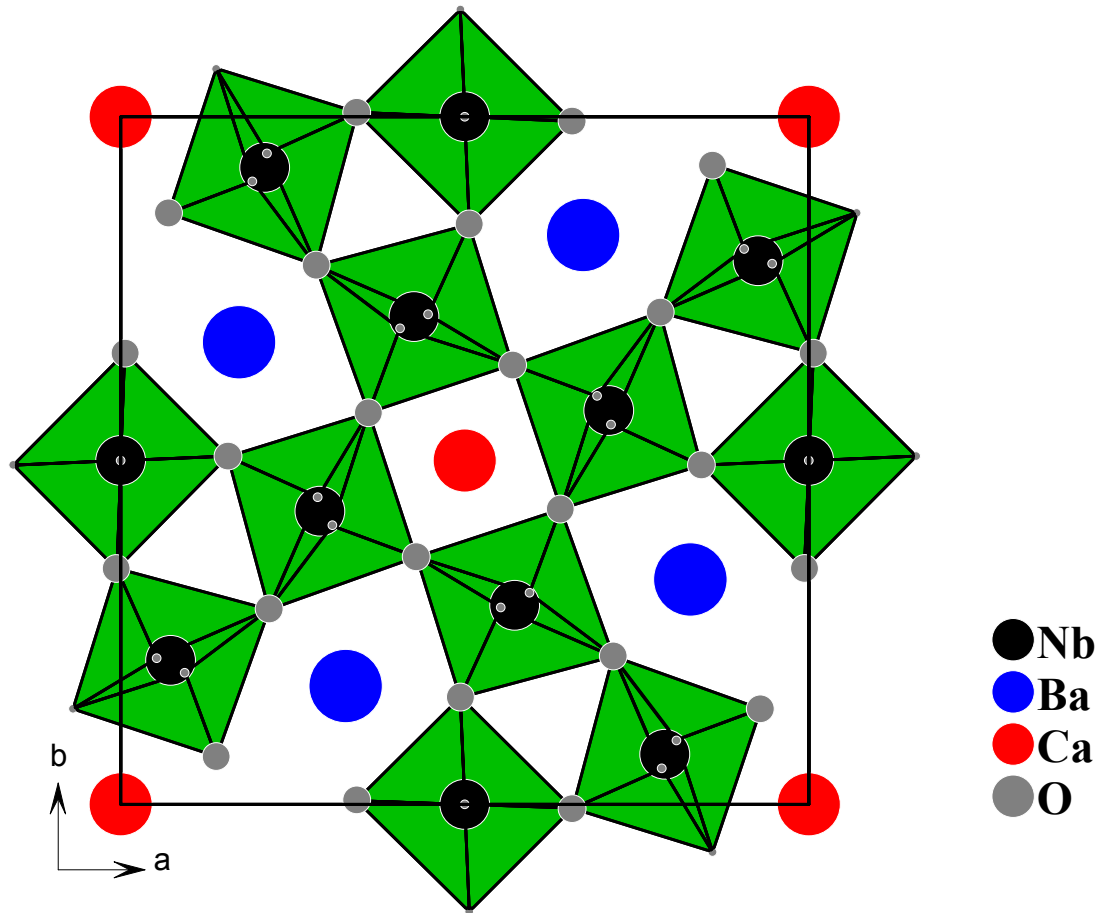


Abb. 6.9.1: Darstellung der Elementarzelle von CBN-25

### 6.9.2 Einkristallstrukturbestimmung von CBN-28 mit dem Imaging-Plate-Diffraktometer

Die Präparation von symmetrischen Kugeln des einkristallinen CBN-28 zur Kristallstrukturbestimmung mit dem Vierkreisdiffraktometer erwies sich aufgrund der Härteanisotropie des Materials (Kapitel 6.5) als schwierig. Statt perfekter kugelsymmetrischer Präparate konnten nur eiförmige Körper erhalten werden. Es wurden daher kleine Plättchen aus dem CBN-Kristall Nr. 2 (Tabelle 5.2 in Kapitel 5) herausgeschnitten und an einem Imaging-Plate-Diffraktometer vermessen. Die Messung erfolgte mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. G. Meyer durch Herrn PD Dr. M. Wickleder im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln an einem Diffraktometer IPDS der Firma STOE.

Herkömmliche Methoden zur Bestimmung der Struktur von Einkristallen, z.B. der Einsatz von Vierkreisdiffraktometern bzw. die Anwendung von Filmmethoden wie dem Buerger-Precession-Verfahren erfordern lange Meßzeiten oder langwierige Justierarbeiten. Für exakte Strukturbestimmungen sind beim Einsatz des Vierkreisers zudem möglichst kugelsymmetrisch geschliffene Kristallproben nötig. Mit dem nach einem neuartigen Prinzip arbeitenden IPDS (Imaging Plate Diffraction System) kann dagegen an einem Tag der vollständige Datensatz eines Kristalls an einem einfachen Kristallplättchen gemessen werden.

Die Beugungsreflexe werden hier auf einer mit Europium(II) dotierten "Bildplatte" aus BaClF gespeichert. Durch Laserabtastung der Platte können die Reflexdaten, also Lage und Intensität der gebeugten Strahlung, gelesen werden.

Die Verarbeitung und Auswertung der hierbei gewonnenen Information erfolgt wiederum rechnergesteuert, aus den Datensätzen lässt sich dann mit Spezialprogrammen die Metrik und die Lage der Atome im gemessenen Kristall bestimmen. Nach Beendigung eines Messzyklus können die nicht mehr benötigten Daten auf der Bildplatte durch Bestrahlung mit weißem Licht gelöscht werden.

Ergebnisse:

Gitterkonstanten (Å)	a = 12,5036(21) c = 3,9675(7)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	V = 620,3(3)
Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle	Z = 5
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4bm (Nr.100)
Kristalldurchmesser (mm)	< 0,2
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator), $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Messtemperatur (K)	293(2)
Messbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Indexbereich	$-8 < h < 8, -10 < k < 10, -7 < l < 7$
Drehwinkel; $\varphi$ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, \Delta\varphi = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung
symmetrieunabhängige Reflexe	5963
beobachtete Reflexe $I_0 > 2\sigma(I)$	4120

Tab. 6.9.2 Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von CBN-28 (Einkristall Nr. 2 in Tab. 5.2)

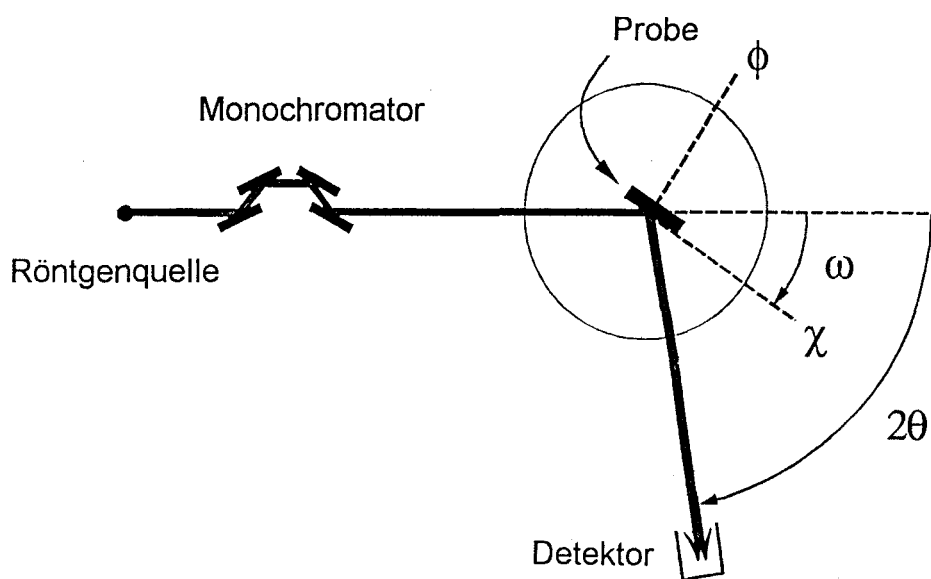
Da die bei der IPDS-Messung erhaltenen anisotropen Temperaturfaktoren im Fall der Sauerstoffatome O3, O5 und O6 nicht positiv definiert waren, scheiterte eine Verfeinerung der Messdaten. Eine vollständige Strukturaufklärung war daher leider nicht möglich.

### 6.9.3 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

Die u. a. zur Präzisionsgitterkonstantenbestimmung herangezogene Hochauflösungs-Röntgendiffraktometrie wird zur Messung von Ausschnitten des reziproken Raums verwendet. Je feiner die Auflösung des Diffraktometers bezüglich des Winkels  $\omega$  ist (Abb. 6.9.3), desto besser ist auch die Auflösung des Diffraktometers im reziproken Raum. Die rein mechanische Verstellung der Probe und des Detektors ist in modernen Geräten bis auf eine Winkelauflösung von  $10^{-4}$  Grad möglich.

## Hochauflösungs-Diffraktometrie

- Metrik-Bestimmung -



Probenorientierung ist fixiert:  $\chi, \phi$

Bragg - Peak wird gescannt:  $\omega$  (  $+2\theta$   $-2\theta$  )

Abb. 6.9.3: Prinzip der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie

Die Auflösung von Diffraktometern bezüglich des Einfallswinkels  $\theta$  hängt von der Monochromatisierung des Primärstrahls ab. Bei der HRXRD werden häufig sogenannte channel-cut Kollimatoren verwendet. Dies sind Einkristalle höchster Perfektion aus Silicium oder Germanium, in welche Kanäle eingeschnitten sind. Der polychromatische Röntgenstrahl wird darin durch Vielfach-Reflexionen an parallelen Gitterebenen bezüglich seiner Wellenlänge und seiner Winkeldispersion konditioniert und monochromatisiert. Der monochromatisierte Strahl trifft auf die Oberfläche der Probe und wird entsprechend der Bragg-Bedingung reflektiert. Der Öffnungswinkel des Detektors bestimmt nun den simultan erfassten Bereich der  $\omega$ -Werte und damit die mögliche Auflösung für den Winkel  $\omega$ . Eine weitere Verbesserung der Auflösung lässt sich daher durch Einsatz von Spaltblenden oder sog. Analysatoren vor dem Detektor erreichen [Bimberg, 2002].

Experimentelles:

Die Messungen wurden von Herrn Dr. B. O. Hildmann in der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln-Porz durchgeführt. Der Kristall wurde mit Wachs auf einem Halter fixiert. Bei dem verwendeten Diffraktometer handelt es sich um das Gerät D 5000 HR der Firma Siemens [Brügemann et al., 1994] mit Eulerwiege, um  $2\theta$ -,  $\omega$ -,  $\chi$ -, und  $\phi$ -Rotationen zu ermöglichen. Der Vierfach-Monochromator nach DuMond [1937] und Bartels [1983] besteht aus zwei channel-cut Ge-Einkristallen, welche für die (220)-Reflexionsbedingung orientiert sind. Sie ermöglichen einen hochparallelen und hochmonochromatischen Primärstrahl (Dispersion  $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-5}$ , Divergenz  $\Delta\theta \approx 12''$ ). Mit einem derartigen Röntgenstrahl ist die Möglichkeit gegeben, Einkristalle hinsichtlich ihrer Güte oder ihres Perfektionsgrades röntgenographisch zu charakterisieren und sehr genaue Werte für die Gitterkonstanten zu erhalten [Sous, 1995].

Auf den natürlichen Kristallflächen des Kristalls Nr. 1 (Tab. 5.2 in Kapitel 5) wurden Polfiguren und Rocking-Kurven aufgenommen. Die Bond-Methode [Bond, 1960] wurde zur Ermittlung der Gitterkonstanten verwendet. Hierzu wurden multiple Messungen der Reflexe 004 and 005 auf (001) für den c-Parameter und der Reflexe 804 and 14.00 auf (001) und (100) für den a-Parameter benutzt. Es ergeben sich folgende Werte für die Gitterkonstanten:

**CBN-28**

***Tetragonal P***

$$a = 12,4491 (5) \text{ \AA}$$

$$c = 3,95858 (7) \text{ \AA}$$

## Kapitel 7

### Tetragonale Bronzen im Phasenfeld

### Calciumniobat – Strontiumniobat – Bariumniobat

Die Existenz von Mischkristallen der Zusammensetzung  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  mit  $x = 0,2$  bis  $0,4$  mit TTB-Struktur deutet darauf hin, dass das bekannte Strontium-Barium-Niobat nur ein Teilsystem einer ganzen Familie von tetragonalen Bronzen im ternären Phasenfeld der Erdalkalimetaniobate darstellt. Im folgenden soll der Existenzbereich und die Struktur der in diesem Phasenfeld denkbaren Phasen diskutiert werden.

#### 7.1 Erdalkaliniobate $\text{M}^{\text{II}}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ :

Die sog. „Metaniobate“ der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium kristallisieren nicht in der tetragonalen Bronzestruktur. Bei allen Verbindungen existieren mehrere Modifikationen (Tabelle 7.1), wobei die orthorhombischen Phasen bei Calcium- und Bariumniobat die größte Bedeutung besitzen. Bis auf eine Hochtemperaturform des Bariumniobats kristallisieren die Metaniobate in zentrosymmetrischen Raumgruppen und zeigen demzufolge keine Ferroelektrizität. Die bei bestimmten Ausgangszusammensetzungen aus boratischen Schmelzlösungsmitteln erhaltenen Calcium- und Bariumniobate (Kapitel 4.2) kristallisieren ausnahmslos orthorhombisch.

Phase	Raumgruppe	Referenz	Bemerkungen
<b><math>\text{CaNb}_2\text{O}_6</math></b>			
<i>orthorhombisch</i>	Pbcn (Nr. 60)	ICSD 15208	Fersmit synth.
<i>orthorhombisch</i>	Pcan (Nr. 60)	PDF 39-1392	Fersmit synth.
<i>kubisch</i>	unbekannt	PDF 9-170	-
<b><math>\text{SrNb}_2\text{O}_6</math></b>			
<i>monoklin</i>	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14)	ICSD 60782	-
<i>monoklin</i>	$\text{P2}_1/\text{a}$ (Nr.14)	PDF 45-227	-
<i>orthorhombisch</i>	unbekannt	PDF 28-1243	-
<b><math>\text{BaNb}_2\text{O}_6</math></b>			
<i>orthorhombisch</i>	Pbmm (Nr. 51 )	ICSD 28253	-
<i>orthorhombisch</i>	unbekannt	PDF 14-27	-
<i>orthorhombisch</i>	$\text{C222}_1$ (Nr. 20)	ICSD 39320	Hochtemperaturmod.
<i>monoklin</i>	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)	ICSD 39272	-
<i>hexagonal</i>	unbekannt	PDF 36-356	-

Tab. 7.1: Randphasen des Systems Ca-Sr-Ba $\text{Nb}_2\text{O}_6$

## 7.2 Binäres System $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSN)

In der Literatur finden sich keinerlei Hinweise zur Existenz von Mischkristallphasen zwischen Calcium- und Strontiummetaniobat. Die Untersuchung von Sinterproben für  $0,1 \leq x(\text{Ca}) \leq 0,9$  des Systems  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  im Rahmen dieser Arbeit erbrachte ebenfalls negative Ergebnisse bezüglich der Entstehung einer neuen Phase. Betrachtet man die tetragonale Bronzestruktur als „Standardstruktur“ der Mischkristallphasen der Erdalkalimetaniobate, wird die Tatsache der Nichtexistenz eines Calcium-Strontium-Niobats erklärbar. Bei ausschließlichem Vorhandensein der beiden kleineren Erdalkaliionen kann die Struktur mit ihren großen A2-Lücken offenbar in keinem Zusammensetzungsbereich des potentiellen Mischkristalls stabilisiert werden.

## 7.3 Binäres System $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)

Für das Mischkristallsystem zwischen Strontium- und Bariummetaniobat sind aufgrund des großen wissenschaftlichen Interesses an SBN in den letzten 50 Jahren eine Vielzahl phasenanalytischer Untersuchungen durchgeführt worden [Carruthers et al., 1970, Chernaya et al., 1997 und 1998, Megumi et al., 1976, Trubelja et al., 1996, Whipps, 1972]. Der Existenzbereich von SBN liegt nach übereinstimmenden Angaben zwischen  $0,2 \leq x(\text{Sr}) \leq 0,8$ . Alle Zusammensetzungen dieses Mischkristallsystems kristallisieren unterhalb der jeweiligen Phasenübergangstemperatur im Strukturtyp der tetragonalen Wolframbronze. In der offenen Bronze SBN werden fünf der sechs A1 und A2-Lücken mit Gastionen besetzt. Da Barium nur in die großen A2-Lücken (viermal pro Elementarzelle vorhanden) der Bronzestruktur eingebaut werden kann, sind somit maximal 80 Mol% Barium in der TTB-Struktur möglich, wodurch die untere Grenze für  $x(\text{Sr})$  erklärt werden kann (Kapitel 2.4). Obwohl diese Begrenzung für Strontium, welches sowohl die A1- und A2-Lücken besetzen kann, nicht gilt, beobachtet man dennoch keine Phasen mit TTB-Struktur oberhalb  $x(\text{Sr}) = 0,8$ . Wie im Falle des Systems CSN kann dies mit der Unmöglichkeit einer Stabilisierung der Bronzestruktur bei Vorhandensein zu großer Anteile von kleinen Erdalkaliionen begründet werden.

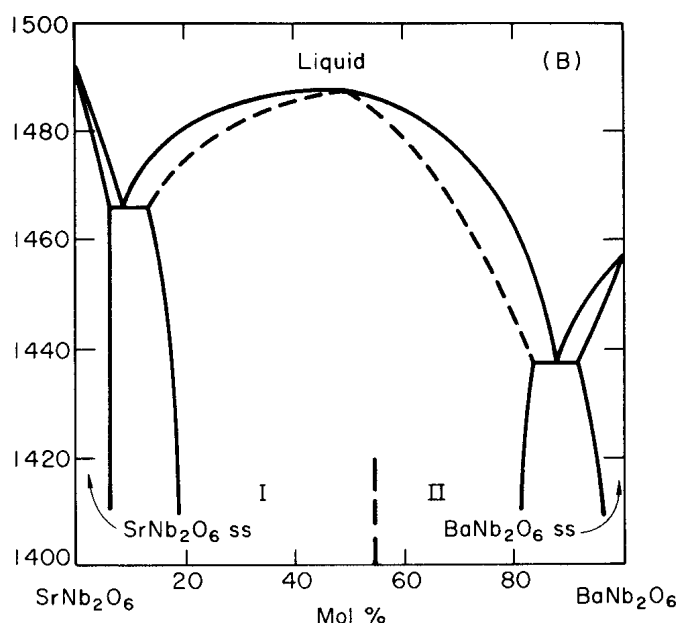


Abb. 7.3: Das Phasendiagramm von SBN [Carruthers et al., 1970]

## 7.4 Binäres System $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Phasenanalyse, Synthese und Einkristallzüchtung von Phasen im Mischkristallsystem Calciummetaniobat - Bariummetaniobat. In früheren Publikationen [Ismailzade, 1960, Smolenskii et al., 1959] wurde der Existenzbereich von CBN an Sinterproben zu  $0,2 \leq x(\text{Ca}) \leq 0,4$  bestimmt, was im Rahmen dieser Arbeit an einkristallinem Material bestätigt werden konnte. Unter der Annahme, dass Calcium ausschließlich in die kleineren A1-Lücken der Bronzestruktur eingebaut wird, kann man das im Vergleich zu SBN wesentlich kleinere Existenzfeld von CBN erklären (Kapitel 2.4). Da nur zwei der sechs A-Lücken der TTB-Struktur dem A1-Typ angehören und in der offenen Bronze CBN fünf Lücken besetzt werden, können maximal 40 Mol% Calcium eingebaut werden. Barium verhält sich analog wie bei SBN, so dass hier ebenfalls maximal 80 Mol% Ba in der Struktur vorhanden sein können.

System	Existenzbereich	Besetzung A1-Lücke	Besetzung A2-Lücke
$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSN)	fehlt	-	-
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	$0,2 \leq x(\text{Sr}) \leq 0,8$	nur Sr	Sr und Ba
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	$0,2 \leq x(\text{Ca}) \leq 0,4$	nur Ca	nur Ba

Tab. 7.4: Übersicht der binären Systeme

## 7.5 Ternäres System $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN)

In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise zu Mischkristallen aus allen drei Erdalkalimetaniobaten [Kopylov et al., 1982, Smolenskii et al., 1959]. Kopylov et al. [1982] berichten über ein  $\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,65}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CSBN-10/65) mit breitem ferroelektrischen Phasenübergang und hohen elektrooptischen Konstanten, ohne jedoch nähere Angaben über Synthese und Kristallzüchtung zu machen. Die tatsächliche Existenz derartiger Phasen erscheint ebenso wie ihre Kristallisation im TTB-Typ als sehr wahrscheinlich. Zur Umgrenzung des potentiellen Phasenfeldes sind die oben erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten zu beachten, demnach gilt:

- *maximal 40 Mol% Ca-Anteil*
- *maximal 80 Mol% Ba- Anteil*
- *Summe von  $x(\text{Ca})$  und  $x(\text{Sr})$  nicht größer als 0,8*

Experimentelle Untersuchung des ternären Phasengebiets und eventuelle Einkristallzüchtung von CSBN würde eine Bereicherung in der Erforschung der tetragonalen Wolframbronzen darstellen.



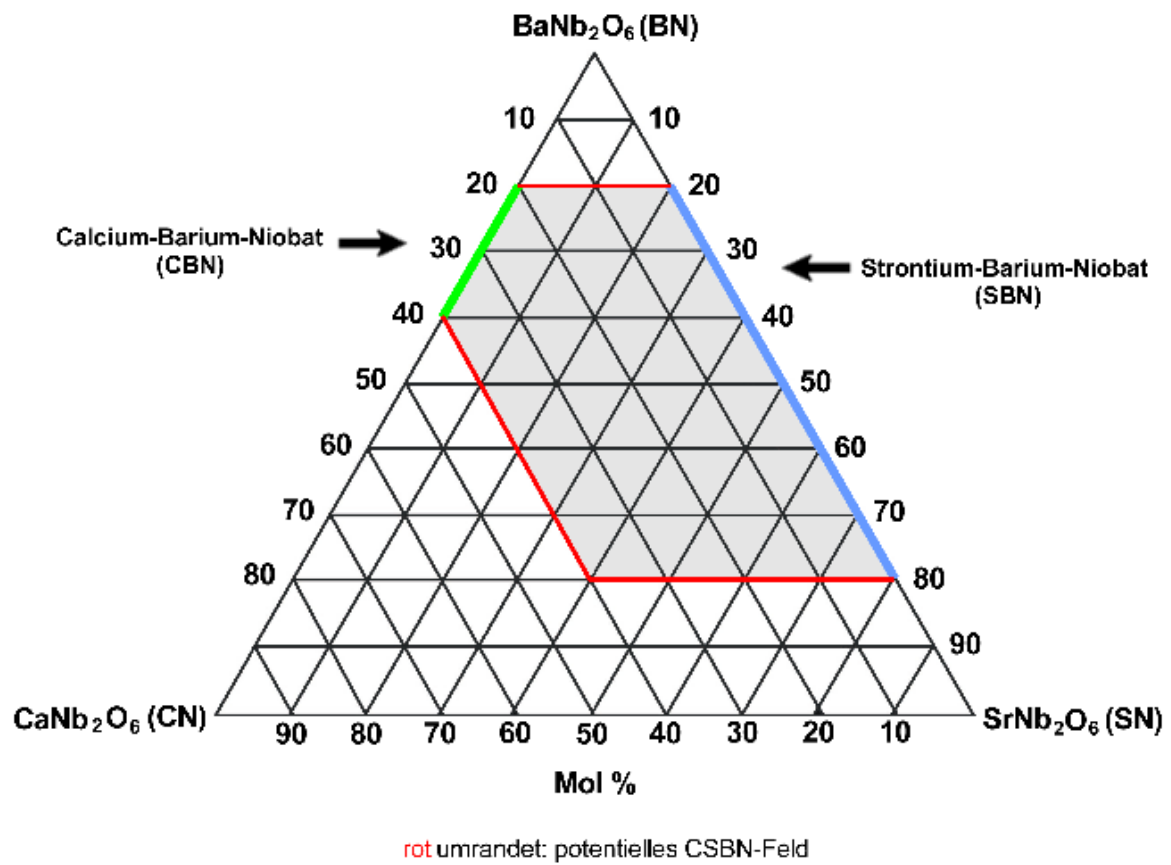


Abb. 7.5: Das potentielle Phasenfeld CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

## Kapitel 8

### Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf den Erkenntnissen über die gut untersuchte und für Anwendungen bedeutsame tetragonale Bronze Strontium-Barium-Niobat (SBN) wurden Überlegungen angestellt, ob nicht auch eine analoge Verbindung mit dem leichteren Erdalkalielement Calcium existieren könnte. Die wenige hierzu vorhandene Literatur [Ismailzade, 1960, Smolenskii et al., 1959] weist die Existenz dieser Phase tatsächlich nach, zeigt aber auch, dass sie bislang weder als Einkristall gezüchtet, noch genauer untersucht wurde.

Ziel dieser Arbeit war zum einen die Entwicklung eines methodischen und „schnellen“ Zugangs zu hochschmelzenden Verbindungen wie den tetragonalen Wolframbronzen durch den Einsatz von geeigneten Schmelzlösungsmitteln und zum anderen die Synthese, Phasenanalyse und erstmalige Einkristallzüchtung der neuartigen tetragonalen Wolframbronze Calcium-Barium-Niobat (CBN). Zur Realisierung dieses Ziels wurde folgende Strategie entwickelt und experimentell umgesetzt:

- Durchführung von Kristallisationsversuchen verschiedener tetragonaler Bronzen (darunter CBN) aus „arteigenen“ Hochtemperaturlösungen. „Arteigen“ bedeutet hier, dass das Lösungsmittel ausschließlich dieselben Kationen wie das Substrat enthalten darf, um den Einbau von Fremdionen in die Bronzestruktur zu verhindern. Es wurden verschiedene Lösungsmittel (Tetraborate, Vanadate, Chloride und Sulfate) getestet, wobei sich jedoch nur die Tetraborate als geeignet zur Kristallisation der Wolframbronze phase erwiesen. Die Ergebnisse der Abkühlversuche mit den boratischen Lösungen zeigen, dass sich Bronzen wie Strontium- und Calcium-Barium-Niobat auf diese Art bei Temperaturen zwischen 1150 und 1250 °C über einen weiten Zusammensetzungsbereich ihres Existenzfelds synthetisieren lassen. Es konnten phasenreine, hochglänzende, optisch klare, fast farblose und homogene Kristallite von säuligem Habitus und einigen Zentimetern Länge gewonnen werden. Mit Hilfe dieser einfachen Kristallisationsversuche in handelsüblichen Röhrenöfen war ein schneller Zugang zu Kristallen verschiedener Zusammensetzungen der neuartigen Phase CBN gegeben. Diese Kristallite konnten im Vorfeld der eigentlichen Kristallzüchtung genutzt werden, um grundlegende Eigenschaften wie Existenzfeld, Schmelzverhalten und Kristallisationsvermögen des Calcium-Barium-Niobats aufzuklären.

- Untersuchung der bei den Abkühlversuchen erhaltenen CBN-Kristallite mittels Pulverdiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die Messungen zeigten, dass CBN ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) ausschließlich in einem Bereich zwischen 20 und 40 Mol% ( $x = 0,2$  bis  $0,4$ ) Calciumgehalt existiert. Dieser Bereich ist deutlich kleiner als jener der homologen Phase Strontium-Barium-Niobat (SBN,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  mit  $x = 0,2$  bis  $0,8$ ). Der Befund deutet auf ein unterschiedliches kristallchemisches Verhalten von Ca und Sr in der Wolframbronzestruktur hin. Offensichtlich kann Ca im Gegensatz zu Sr die größeren A2-Lücken der Struktur nicht besetzen, wodurch maximal 40 Mol% Ca eingebaut werden können. Die günstigste Zusammensetzung zur Synthese von CBN aus Tetraborat-Schmelzlösungen ist bei gleichen molaren Anteilen von Niobat-Substrat und Borat-Lösungsmittel gegeben. Derartige Lösungen sind oberhalb von ca. 1150 °C flüssig, zeigen ein gutes Kristallisationsverhalten und eine nicht zu hohe Flüchtigkeit.

- Differenz-Thermoanalytische Untersuchungen an CBN-Kristalliten verschiedener Zusammensetzung. Den Ergebnissen der DTA-Messungen zufolge stellt CBN ein Mischkristallsystem (typische Form der DTA-Peaks) mit sehr kleiner Aufspaltung zwischen Solidus- und Liquiduskurve (4-12 °C) dar. Dieser Befund liess das Fehlen starker Segregationseffekte bei der Einkristallzüchtung erwarten. Die Solidustemperatur der Phase steigt mit zunehmendem Ca-Gehalt von 1460 °C (extrapolierte Onset-Temperatur) für CBN-21 ( $\text{Ca}_{0,21}\text{Ba}_{0,79}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) auf 1542 °C für CBN-37 ( $\text{Ca}_{0,37}\text{Ba}_{0,63}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) an. Die Schmelztemperatur von CBN liegt demnach sehr hoch.
- Einkristallzüchtung nach Czochralski. Unter Verwertung der Ergebnisse der Kristallisations-Vorversuche konnten große Einkristalle von CBN-28 ( $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Das für die Experimente erforderliche Keimmateriale wurde durch Ankristallisation an Platindrähte aus entsprechenden Schmelzen gewonnen. Die Keime wurden aus den fladenförmigen Kristallisaten in den entsprechenden kristallographischen Richtungen herausgeschnitten. Die mit dem Keimmateriale aus SBN-61 und CBN-28 in verschiedenen Züchtungsrichtungen ([001], [hk0], [100]) durchgeführten Züchtungsversuche lieferten CBN-Kristalle unterschiedlicher Qualität mit dem typischen Habitus der tetragonalen Bronzen. Insbesondere konnte erstmalig ein in [001]-Richtung gezüchteter rissfreier Kristall mit 24 Facetten (5,3 cm lang, 1 cm Durchmesser) und ein in [hk0]-Richtung gezüchteter birnenförmiger Kristall von ca. 1 cm<sup>3</sup> Volumen erhalten werden.
- Die Charakterisierung des einkristallinen Materials der neuartigen Bronze CBN. Bedingt durch die erstmalige erfolgreiche Einkristallzüchtung war die Herstellung einkristalliner Messproben möglich, so dass eine Bestimmung der grundlegenden Parameter wie optischer Charakter, Härte, Dichte, Absorptionsverhalten, Brechwerten und v. a. die Ermittlung der Phasenübergangstemperatur (PU) des ferroelektrischen Phasenübergangs durchgeführt werden konnte. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an polierten dünnen Scheiben des in [001]-Richtung gezüchteten CBN-Einkristalls zeigen den optisch einachsigen negativen Charakter der Substanz. Weiterhin erkennt man im polarisierten Licht den für nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtete Kristalle typischen „Core“-Bereich, eine züchtungsbedingte gestörte Zone im Zentrum des Kristalls. Die zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur herangezogenen Verfahren (Dielektrische Messungen, Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung, Dilatometrie und Differentielle Raster-Kalorimetrie) ergeben einen Wert zwischen 250 und 285 °C für die PU. Diese liegt damit ca. 200 °C höher als die PU des bekannten SBN-61. Aus CBN hergestellte ferroelektrische Bauteile eignen sich somit für Anwendungen bei höherer Temperatur. Analog zu SBN sinkt die PU mit abnehmendem Anteil von Barium ab. Die PU von CBN-25 liegt bei 314 °C, die von CBN-37 nur noch bei 220 °C. Die nur mäßige Härte von CBN (5 bis 5,5 nach Mohs) erklärt sich durch das Vorhandensein von ionischen neben kovalenten Bindungsanteilen im Kristallgitter und erfordert einen Schutz eventueller optischer Bauteile vor mechanischer Beeinträchtigung. CBN-28 hat eine Dichte von 5,334 g/cm<sup>3</sup> und ist im Bereich von 400 bis 2500 nm lichtdurchlässig, unterhalb von 400 nm jedoch opak. Die Brechwerte von CBN sind hoch ( $n_e = 2,262153$  und  $n_o = 2,333833$  bei  $\lambda = 589$  nm). Die Raumgruppe von CBN ist P4bm, nach HRXRD-Messungen betragen die Werte der Gitterkonstanten von CBN-28 für  $a = 12,4491(5)$  Å und für  $c = 3,95858(7)$  Å.

Die zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeit zeigt, dass CBN trotz Unterschieden bei der Phasenübergangstemperatur und einigen anderen Eigenschaften dem bekannten SBN in vielerlei Hinsicht ähnelt. CBN und SBN sind daher nicht isoliert zu betrachten, sondern als Glieder eines möglicherweise wesentlich größeren Existenzfeldes

interessanter tetragonaler Bronzen im Phasenfeld Calciumniobat – Strontiumniobat – Bariumniobat.

Ausblick:

- Die Verbesserung der Einkristallzüchtung von CBN im Sinne einer Minimierung der Baufehler (z. B. „Core“-Bildung) des Kristalls sollte, wie bereits von der Arbeitsgruppe Hesse an der Universität Osnabrück an anderen Verbindungen (u. a. SBN) durchgeführt, durch geringe axiale Temperaturgradienten (Widerstandsöfen) möglich sein.
- Der Aufbau einer geeigneten Polungsapparatur würde die Polung der CBN-Kristalle und damit den Erhalt von einkristallinem Material ermöglichen. Diese Maßnahme ist Voraussetzung zur Bestimmung weiterer bedeutender kristallphysikalischer Größen des Materials (elektrooptische, pyro- und piezoelektrische Koeffizienten).
- Die Exploration des potentiellen ternären CSBN-Phasenfeldes und die Einkristallzüchtung einer tetragonalen Bronze mit allen drei Erdalkalielementen wäre eine wünschenswerte Komplettierung der bisherigen Kenntnisse über derartige tetragonale Wolframbronzen.

## Kapitel 9

### Anhang

#### 9.1 Verwendete Chemikalien

BaCl<sub>2</sub> aus alten Beständen  
BaCO<sub>3</sub> Merck, p.a.  
BaSO<sub>4</sub> aus alten Beständen  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heraeus, 99,9%  
CaCl<sub>2</sub> aus alten Beständen  
CaCO<sub>3</sub> Fluka, p.a.  
CaSO<sub>4</sub> aus alten Beständen  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Merck, p.a.  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Riedel de Haen, purum  
K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Roth, p.a.  
Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Riedel de Haen, purum  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Merck, p.a.  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> H. C. Stark, Single crystal grade  
SrCl<sub>2</sub> aus alten Beständen  
SrCO<sub>3</sub> Fluka, purum  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Riedel de Haen, purum

#### 9.2 Verwendete Geräte

Sinterofen Heraeus M 104  
Widerstands-Röhrenöfen (Eigenbau Institut für Kristallographie)  
Czochralski-Züchtungsanlage CYBERSTAR Oxypuller  
  
Brennerstraße zur Herstellung von RFA-Tabletten (Eigenbau Institut für Mineralogie)  
Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Philips PW 2400  
Pulverdiffraktometer Philips PW 1800  
Diamant-Drahtsäge Modell 3032-4 Walter Ebner/Le Locle  
Polarisationsmikroskop Axioplan 2  
Hochtemperatur-DTA-Messapparatur NETZSCH STA 409C (IKZ Berlin)  
Messapparatur für dielektrische Messungen (Eigenbau Institut für Kristallographie)  
Messapparatur zur Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung (Eigenbau Institut für Kristallographie)  
Dilatometer Perkin-Elmer TMA 15 – Series 7  
Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter Perkin-Elmer DSC – Series 7  
Mikrohärtetester Paar Physica MHT-10  
Dichtebestimmungsset Sartorius YDK 01  
Absorptionsspektrometer Varian Carey 05E (Institut für Anorganische Chemie)  
Präzisionsgoniometer zur Brechwertbestimmung Möller-Wedel  
Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius MACH 3,  $\omega/2\theta$   
Imaging-Plate Diffraktometer STOE IPDS (Institut für Anorganische Chemie)  
HRXRD-Diffraktometer Siemens D5000HR (DLR Köln-Porz)

## 9.3 Verwendete Computerprogramme

DIAMOND Version 2.0f, Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen

SHAPE Version 5.0.1, Programm zur Darstellung von Kristallen und Kristallflächen

STOE WinXPOW Version 1.02, Programm zur grafischen Darstellung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen

SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen

## 9.4 Durchgeführte Versuche

### 9.4.1 Abkühlversuche aus boratischen Lösungsmitteln

Versuchs-Nr.	Verbindung	Ansatz-Zusammensetzung	Molverhältnis Niobat zu Borat
SBN-1	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	x (Sr) = 0,50	1:1
SBN-2	w.o.	x (Sr) = 0,40	1:1
SBN-3	w.o.	x (Sr) = 0,45	0,55:0,45
SBN-4	w.o.	x (Sr) = 0,50	0,60:0,40
SBN-5	w.o.	x (Sr) = 0,35	0,55:0,45
SBN-6	w.o.	x (Sr) = 0,40	0,60:0,40
SBN-7	w.o.	x (Sr) = 0,45	0,65:0,35
SBN-8	w.o.	x (Sr) = 0,30	0,60:0,40
SBN-9	w.o.	x (Sr) = 0,575	1:1
SBN-10	w.o.	x (Sr) = 0,55	1:1
SBN-11	w.o.	x (Sr) = 0,55	0,43:0,57
SBN-12	w.o.	x (Sr) = 0,50	0,40:0,60
SBN/Bi-1	w.o.	x (Sr) = 0,50/1 Mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1:1
SBN/Bi-2	w.o.	x (Sr) = 0,50/2 Mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1:1
SBN/Bi-3	w.o.	x (Sr) = 0,50/5 Mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1:1
SBN/Bi-4	w.o.	x (Sr) = 0,50/10 Mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1:1
SBN/Bi-5	w.o.	x (Sr) = 0,50/15 Mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1:1
SKN-1	$\text{K}_{0,4}\text{Sr}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	1:1
SKN-2	w.o.	-	0,4:0,6
SKN-3	w.o.	-	0,3:0,7
SKN-4	w.o.	-	0,15:0,85
BSKNN-1	$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	1:1
KLN-1	$\text{K}_{1,2}\text{Li}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	1:1
BNN-1	$\text{Ba}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	1:1
SNN-1	$\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	1:1

Versuchs-Nr.	Verbindung	Ansatz-Zusammensetzung	Molverhältnis Niobat zu Borat
CBN-1	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	$x(\text{Ca}) = 0,50$	1:1
CBN-2	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,50$	0,3:0,7
CBN-3	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,30$	1:1
CBN-4	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,30$	0,3:0,7
CBN-5	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,30$	0,7:0,3
CBN-6	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,50$	0,7:0,3
CBN-7	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,35$	1:1
CBN-8	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,25$	1:1
CBN-9	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,15$	1:1
CBN-10	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,85$	0,3:0,7
CBN-11	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,75$	0,3:0,7
CBN-12	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,65$	0,3:0,7
CBN-13	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,85$	0,7:0,3
CBN-14	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,75$	0,7:0,3
CBN-15	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,65$	0,7:0,3
CBN-16	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,10$	1:1
CBN-17	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,10$	0,7:0,3
CBN-18	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,05$	1:1
CBN-19	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,45$	0,3:0,7
CBN-20	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,45$	1:1
CBN-21	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,45$	0,7:0,3
CBN-22	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,40$	0,3:0,7
CBN-23	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,40$	1:1
CBN-24	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,40$	0,7:0,3
CBN-25	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,25$	0,85:0,15
CBN-26	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,325$	1:1
CBN-27	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,20$	0,3:0,7
CBN-28	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,20$	1:1
CBN-29	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,20$	0,7:0,3
CBN-30	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,10$	0,3:0,7
CBN-31	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,20$	1:1
CBN-32	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,20$	0,7:0,3
CBN-33	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,10$	0,3:0,7
CBN-34	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,225$	1:1
CBN-35	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,275$	1:1
CSN-1	$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSN)	$x(\text{Ca}) = 0,25$	1:1
CSN-2	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,50$	1:1
CSN-3	w.o.	$x(\text{Ca}) = 0,75$	1:1

#### 9.4.2 Abkühlversuche aus anderen Lösungsmitteln

Versuchs-Nr.	Verbindung und Lösungsmittel	Ansatz- Zusammensetzung	Molverhältnis Niobat zu Lösungsmittel
SBN-V-1 bis 10	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)/ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$	$x(\text{Sr}) = 0,50$	0,1:0,9 bis 0,9:0,1
SBN-Cl-1	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)/ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Cl}_2$	$x(\text{Sr}) = 0,50$	0,1:0,9



Versuchs-Nr.	Verbindung und Lösungsmittel	Ansatz-Zusammensetzung	Molverhältnis Niobat zu Lösungsmittel
SBN-CI-2	w.o.	$x(\text{Sr}) = 0,50$	0,2:0,8
SBN/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	SBN/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$x(\text{Sr}) = 0,50$	0,05:0,95
CBN-CI- $\text{SO}_4$	CBN/ $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2/\text{CaSO}_4/\text{BaSO}_4$	$x(\text{Ca}) = 0,30$	1:1

#### 9.4.3 Einkristallzüchtung von CBN

Kristall Nr.	Keimtyp $\varnothing$	Keimorientierung	Wachstumsrate [mm/h]	Rotation [ $\text{min}^{-1}$ ]	Bemerkungen
VV1	Pt	-	3	10	fladenförmiges Aggregat
VV2	Pt	-	5	10	fladenförmiges Aggregat
VV3	CBN-28 3 mm	unbekannt	3	10	konischer Kristall
VV4	Pt	-	5	10	polykristallin
VV5	CBN-28 3 mm	unbekannt	1,5	10	konischer Kristall
VV6	CBN-28 3 mm	unbekannt	0,75	20	konischer Kristall
VV7	CBN-28 3 mm	[001]	1,5	20	flacher, klarer Kristall
VV8	CBN-28 3 mm	[001]	5	20	guter Einkristall mit klaren Bereichen
VV9	CBN-28 3 mm	[001]	5	20	stark gestört durch zahlreiche Risse
V1	CBN-28 3 mm	[001]	0,5 bis 1	19	facettierter Einkristall mit Rissen
V2	SBN-61 3 mm	[001]	0,5 bis 1	19	facettierter Einkristall, rissfrei
V3	CBN-28 3 mm	[hk0]	0,75	20	birnenförmiger Kristall
V4	SBN-61 3 mm	[100]	2	10	asymmetrischer Kristall

## Literaturverzeichnis

- Abramov, N. A., Ivleva, L. I., Kuz'minov, Yu. S., Myzina, V. A. und Polozkov, N. M. (1977). Growth Defects in Barium-Strontium Niobate Crystals. *Kristall und Technik*, 12(11):1157-1162.
- Ainger, F. W., Bickley, W. P. und Smith, G. V. (1970). The Search for New Ferroelectrics with the Tungsten Bronze Structure. *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 18:221-237.
- Andreichuk, A. E., Dorozhkin, L. M., Kuz'minov, Yu. S., Maslyanitsyn, I. A., Molchanov, V. A., Rusakov, A. A., Simonov, V. I., Shigorin, V. D. und Shipulo, G. P. (1984). Quadratic optical susceptibility and structure of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystals. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 29(6):641-654.
- Anton Paar (1996). MHT-10 Mikrohärtetester mit Videomesseinrichtung, Betriebsanleitung. Paar Physica, Anton Paar GmbH, Kärntner Straße 322, A-8054 Graz.
- Arndt, H., Schmidt, G., Hennig, P., Döhn, G. und Zscheyge, W. (1978). Elektrooptische Hysteresekurven von Strontiumbariumniobat- und Bleimagnesiumniobat-Einkristallen. *Kristall und Technik*, 13(5):505-511.
- Bach, H. und Liebertz, J. (1977). Kristallchemie der tetragonalen Bronzen. *Fortschritte der Mineralogie*, 55:59-78.
- Ballman, A. A. und Brown, H. (1967). The Growth And Properties Of Strontium Barium Metaniobate,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ , A Tungsten Bronze Ferroelectric. *J. Crystal Growth*, 1:311-314.
- Bartels, W. J. (1983). High Resolution X-ray Diffractometer. *Phillips Tech. Rev.*, 41:183.
- Bimberg, D. (2002). Hochauflösende Röntgendiffraktometrie. Versuchsskript, TU Berlin.
- Bohm, J., Stähr, S. und Wilke, K.-Th. (1972). Epitaxie von Platin auf Strontiumbariumniobat. *Kristall und Technik*, 7(1-3):179-182.
- Bond, W. L. (1960). Precision lattice constant determination. *Acta Cryst.*, 13:814.
- Boniort, J.-Y., Brehm, C., Desplanches, G., Barraud, J.-Y. und Margotin P. (1975). Crystal Growth of Strontium Barium Niobate  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . *J. Cryst. Growth*, 30:357-362.
- Borchardt-Ott, W. (1993). Kristallographie. 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- Brehm, C., Boniort, J.-Y. und Margotin, P. (1973). Segregation of Impurities and Striation in Single Crystals of Double Niobates  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ . *J. Crystal Growth*, 18:191-195.
- Brice, J. C., Hill, O. F., Whiffin, A. C. und Wilkinson, J. A. (1971). The Czochralski Growth Of Barium Strontium Niobate Crystals. *J. Crystal Growth*, 10:133-138.
- Brimm, E. O., Brantley, J. C., Lorenz, J. H. und Jellinek, M. H. (1951). Sodium and Potassium Tungsten Bronzes. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:5427-5432.

Brügemann, L., Herres, N. (1994). Siemens WIN-HR XRD Version 1.02 high-resolution X-ray diffractometer, Reference Manual 1st edition.

Burkhanov, A. I., Shil'nikov, A. V. und Uzakov, R. E. (1997). Effect of External Factors on the Relaxation Phenomena in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals. *Cryst. Reports*, 42(6):939-999.

Bursill, L. A. und Peng Ju Lin (1987). Incommensurate Superstructures and Phase Transition of Strontium Barium Niobate (SBN). *Acta Cryst.*, B43:49-56.

Carruthers, J. R. und Grasso, M. (1970). Phase Equilibria Relations in the Ternary System  $\text{BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_6$ . *J. Electrochem. Soc.*, 117(11):1426-1430.

Chernaya, T. S., Maksimov, B. A., Verin, I. A., Ivleva, L. I. und Simonov, V. I. (1997). Crystal Structure of  $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals. *Crystallography Reports*, 42(3):375-380.

Chernaya, T. S., Maksimov, B. A., Verin, I. A., Ivleva, L. I. und Simonov, V. I. (1998). Refinement of the Single-Crystal Structure of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot\text{Ce}$ . *Crystallography Reports*, 43(6):1044-1048.

Choi, S.-W., Kim, M.-Y., Lee, S.-H., Lee, C.-W., Lee, S.-C., Lim, K.-S. und Lee, M. (1998). Photoluminescence of  $\text{Ce}:\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Crystals. *J. Kor. Phys. Soc.*, 333-336

Cross, L. E. (1987). Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76:241-267.

Cross, L. E. und Neurgaonkar, R. R. (1992). Phenomenological analysis of tetragonal tungsten bronze ferroelectrics. *J. Mat. Sci.*, 27:2589-2594.

Czochralski, J. (1918). Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Z. phys. Chem.* 92:219-221.

Desplanches, G., Barraud, J. Y. und Lazennec, Y. (1974). A New Crystalline Form In The  $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{-SrNb}_2\text{O}_6$  Pseudo-Binary System. *J. Crystal Growth*, 23:149-150.

Dudnik, O. F., Gromov, A. K., Kravchenko, V. B., Kopylov, Yu. L. und Kuznetsov, G. F. (1970). Preparation and Study of Barium-Strontium Niobate Single Crystals. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 15(2):330-332.

Dudnik, O. F., Kopylov, Yu. L. und Kravchenko, V. B. (1975). The influence of the conditions of growth on the growth bands in crystals of barium strontium niobate. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 20(5):621-624.

DuMond, J. V. M. (1937). Theory of the use of more than two successive x-ray crystal reflections to obtain increased resolving power, *Phys. Rev.*, 52 :872.

Eßer, M., Burianek, M., Becker, P., Stade, J., Klimm, D., Hildmann, B.O., Mühlberg, M. (2002). Züchtung und Charakterisierung von einkristallinem Calcium-Barium-Niobat (CBN). *Z. Kristallogr. Suppl.*, 19:37.

Eßer, M., Burianek, M., Klimm, D., Mühlberg, M. (2002). Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.28$ ; CBN-28). *J. Crystal Growth*, 240:1-5.

Eßer, M., Burianek, M., Mühlberg, M. (2001). Züchtung von Strontium-Barium-Niobat aus Schmelzlösungen. *Z. Kristallogr. Suppl.*, 18:184.

Francombe, M. H. (1960). The Relation between Structure and Ferroelectricity in Lead Barium and Barium Strontium Niobates. *Acta Cryst.*, 13:131-140.

Gäumann, A. (1966). Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm. *Chimia*, 20:82-88.

Granzow, T. (1999). Dynamik und Pinning der ferroelektrischen Domänen im Relaxor-Ferroelektrikum  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Diplomarbeit, Universität zu Köln.

Hägg, G. (1935). Zur Kenntnis der kubischen Natrium-Wolfram-Bronzen. *Z. physik. Chem.*, B29:192-204.

Härteprüfung. Webseite der Höheren Technischen Bundeslehranstalt Steyr:  
[www.htl-steyr.ac.at/~\\_morg/htl/FET/Haertepr.html](http://www.htl-steyr.ac.at/~_morg/htl/FET/Haertepr.html).

Hagemüller, P. (1973). Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and related Compounds. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 4:541-563.

Hardt, H.-D. (1987). Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente. 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Haussühl, S. (1983). Kristallphysik. Physik-Verlag, Weinheim.

Haussühl, S. (1979). Kristallstrukturbestimmung. Verlag Chemie, Weinheim.

Hazen, R. M. (1988). Perowskite. *Spektrum der Wissenschaft*, 8:42-50.

Hellwig, H. (1994). Optische Untersuchungen der ferroelastischen Phasenumwandlungen einiger Thiosulfate vom Typ  $\text{A}_9[\text{B}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]\text{X}_2$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $\text{B} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ). Diplomarbeit, Universität zu Köln.

Herres, N. (1989). Lattice Parameter measurements with Bond's method. *Proceedings Röntgen-Arbeitskreis Röntgentopographie*, Berlin.

Hildmann, B. O. (1980). Ferroelektrische – ferroelastische Eigenschaften, Phasenumwandlungen und Kristallstrukturen von  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ . Doktorarbeit, RWTH Aachen.

Holleman, A. F. und Wiberg, E. (1995). Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York.

Hussain, A., Gruehn, R. und Rüschler, C. H. (1997). Crystal growth of alkali metal tungsten bronzes  $\text{M}_x\text{WO}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), and their optical properties. *J. Alloys and Compounds*, 246:51-58.

Hussain, A. und Kihlberg, L. (1976). Intergrowth Tungsten Bronzes. *Acta Cryst.*, A32:551-557.

Ibrahim, M., Bright, N. F. H., Rowland, J. F. (1962). *J. Am. Ceram. Soc.*, 45[7]:331.

Ismailzade, I. G. (1959). X-Ray Studies of the Metatantalates of Strontium, Lead and Barium and of the (Pb, Ba, Sr, Ca)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – (Pb, Sr, Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Systems. *Kristallografiya* 4(5):658-662.

Ismailzade, I. G. (1960). An X-Ray Study of the BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Systems. *Kristallografiya* 5(2):268-272.

Isupov, V. A. (1999). New Approach to Phase Transitions in Relaxor Ferroelectrics. *phys. stat. sol. (b)*, 213:211-218.

Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. und Bryzhina, M. F. (1963). Crystal-Chemical and Certain Physical Properties of Compounds with Hexagonal Tungsten Oxygen Bronze Structures. *Kristallografiya*, 8(1):81-82.

Ivleva, L. I., Bogodaev, N. V., Polozkov, N. M. und Osiko, V. V. (1995). Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications. *Optical Materials*, 4:168-173.

Jamieson, P. B., Abrahams, S. C. und Bernstein, J. L. (1968). Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate Ba<sub>0.27</sub>Sr<sub>0.75</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5.78</sub>. *J. Chem. Phys.*, 48(11):5048-5057.

Jona, F. und Shirane, G. (1962). *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris.

Jongejan, A. (1969). *J. Less-common metals*, 19[3]:200.

Kazakov, Yu. V., Kuz'minov, Yu. S., Osiko, V. V. und Polozkov, N. M. (1984). Growth of single crystals of the solidn solution Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ce by the Czochralski and Stepanov methods. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 29(3):343-345.

Kestigian, M. und Bekebrede, W. R. (1973). Tungsten Bronze Compositions Of General Formula X<sub>6</sub>Y<sub>10</sub>O<sub>30</sub>. *Mat. Res. Bull.*, 8:319-326.

Kittel, C. (1993). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, Wien.

Kleber, W. (1998). *Einführung in die Kristallographie*. 18. Auflage, Verlag Technik, Berlin.

Kopylov, Yu. L. und Kravchenko, V. B. (1982). Electret state of ferroelectric Sr<sub>0.65</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.1</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with a broad phase transition. *Sov. Phys.-Solid State*, 24:678-679.

Kopylov, Yu. L. und Kravchenko, V. B. (1982). Electrooptic properties of (Sr, Ba, Ca)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> single-crystal ferroelectrets with broad phase transitions. *Sov. Phys.-Solid State*, 27:516-517.

Kopylov, Yu. L., Kravchenko, V. B. und Moiseev, V. P. (1979). Optical Defects in Barium-Strontium Niobate Single Crystals. *Kristall und Technik*, 14(6):697-704.

Kordes, E. (1927). Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. *Z. anorg. allg. Chemie*, 167:97-112.

- Krämer, V. (1979). Investigations of Sulphide Systems by Thermal Analysis and Chemical Vapour Transport. *J. of Thermal Analysis*, 16:295-306.
- Krainik, N. N., Isupov, V. A., Bryzhina, M. F. und Agranovskaya, A. I. (1964). Crystal Chemistry of Ferroelectrics with the Tetragonal Oxygen Tungsten Bronze. *Sov. Phys.-Cryst.*, 9(3):281-285.
- Krischner, H. (1990). Einführung in die Röntgen-Feinstruktur-Analyse. 4. Auflage, Vieweg-Verlag Braunschweig.
- Landau, L., Lifschitz, E. (1987). Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V: Statistische Physik. Akademie-Verlag, Berlin.
- Lee, H. S., Wilde, J. P. und Feigelson, R. S. (1998). Bridgman growth of strontium barium niobate single crystals. *J. Crystal Growth*, 187:89-101.
- Lee, H.-Y., Freer, R. (1998). High-Order Incommensurate Modulations and Incommensurate Superstructures in Transparent  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN40) Ceramics. *J. Appl. Cryst.*, 31:683-691.
- Lehnen, P. (2001). Relaxoreigenschaften von Strontium-Barium-Niobat. Doktorarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.
- Lines, M. E. und Glass, A. M. (1977). Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford.
- Magneli, A. (1949). *Arkiv Kemi*, 1:213.
- Magneli, A. (1949). *Arkiv Kemi*, 1:269.
- Magneli, A. und Blomberg, B. (1951). Contribution to the Knowledge of the Alkali Tungsten Bronzes. *Acta Chem. Scand.*, 5:372-378.
- Megumi, K., Nagatsuma, N., Kashiwada, Y., Furuhata, Y. (1976). The congruent melting composition of strontium barium niobate. *J. Mat. Sci.*, 11:1583-1592.
- Merkel, M. und Thomas, K.-H. (2000). Taschenbuch der Werkstoffe. 5. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig.
- Monchamp, R. R., Mihalik, G. B. und Franks, L. A. (1994). On the nature of striae in strontium barium niobate. *J. Cryst. Growth*, 141 :178-182.
- Mott, B. W. (1957). Die Mikrohärtprüfung. Berliner Union, Stuttgart.
- Müller, G. und Raith, M. (1993). Methoden der Dünnschliffmikroskopie, Verlag von Loga Köln.
- Müller, U (1992). Anorganische Strukturchemie. 2. Auflage, Teubner, Stuttgart.

- Neurgaonkar, R. R. und Cory, W. K. (1986). Progress in photorefractive tungsten bronze crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(2):274-282.
- Neurgaonkar, R. R., Cory, W. K. und Oliver, J. R. (1983). Growth and Applications of Ferroelectric Tungsten Bronze Family Crystals. *Ferroelectrics*, 51:3-8.
- Neurgaonkar, R. R., Cory, W. K. und Oliver, J. R. (1989).  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals for Photorefractive Applications. *Mat. Res. Bull.*, 24:589-594.
- Neurgaonkar, R. R., Cory, W. K., Oliver, J. R., Eknayan, O. und Taylor, H. F. (1995). Ferroelectric Tungsten Bronze Crystals for Guided-Wave Optical Applications. *J. of Optics*, 24(3):155-169.
- Neurgaonkar, R. R. und Cross, L. E. (1986). Piezoelectric Tungsten Bronze Crystals for SAW Device Applications. *Mat. Res. Bull.*, 21:893-899.
- Neurgaonkar, R. R., Hall, W. F., Oliver, J. R., Ho, W. W. und Cory, W. K. (1988). Tungsten Bronze  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ : A Case History of Versatility. *Ferroelectrics*, 87:167-179.
- Neurgaonkar, R. R., Kalisher, M. H., Lim, T. C., Staples, E. J. und Keester, K. L. (1980). Czochralski Single Crystal Growth of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  for Surface Acoustic Wave Applications. *Mat. Res. Bull.*, 25:1235-1240.
- Neurgaonkar, R. R., Oliver, J. R. und Cross, L. E. (1984). Ferroelectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze Single Crystals. *Ferroelectrics*, 56:31-36.
- Neurgaonkar, R. R., Oliver, J. R., Cory, W. K. und Cross, L. E. (1988). Ferroelectric Properties of Lanthanum-Modified  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals. *J. Crystal Growth*, 89:463-470.
- Oliver, J. R., Neurgaonkar, R. R. und Cross, L. E. (1988). A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:60). *J. Appl. Phys.*, 64(1):37-47.
- Paufler, P. (1986). Physikalische Kristallographie. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- Petzow, G. (1994). Ätzen. Gebrüder Bornträger Berlin, Stuttgart.
- Prokert, F., Savenko, B. N. und Balagurov, A. M. (1995). Thermal Diffuse Scattering in Time-of-Flight Neutron Diffraction Studies on SBN and TSCC Single Crystals. *Acta Cryst.*, A51:124-129.
- Prokhorov, A. M. und Kuz'minov, Yu. S. (1990). Ferroelectric Crystals for Laser Radiation Control. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York.
- Puhan, D. (1994). Anleitung zur Dünnschliffmikroskopie, Stuttgart, Enke.
- Ravez, J., Perron-Simon, A. und Hagenmuller, P. (1976). Les Phases De Structure „Bronzes De Tungstène Quadratiques“: Règles Cristallochimiques, Relations Entre Propriétés Ferroélectriques Et Distorsions Structurales. *Ann. Chim.*, t. I(5):251-268.

- Reiche, P., Schalge, R., Bohm, J. und Schultze, D. (1980). Growth of Defect-free  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) Crystals. *Kristall und Technik*, 15(1):23-28
- Revkevich, G. P., Ivleva, L. I., Katsnel'son, A. A. und Kuz'minov, Yu. S. (1979). Defects in  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystals and their characteristic features. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 24(5):618-621.
- Roth, R. S., Waring, J. L. (1961). *J. Research Natl. Bur. Standards*, 65A[4]:341.
- Roth, W. und Brors, B. (1993). Perowskit-verwandte Strukturen. Webseite: [home.arcor.de/rothw/perowskit](http://home.arcor.de/rothw/perowskit).
- Rubin, J. J., Van Uitert, L. G. und Levinstein, H. J. (1967). The Growth of Single Crystal Niobates for Electro-Optic and Non-Linear Applications. *J. Crystal Growth*, 1:315-317.
- Schröter, W., Lautenschläger, K.-H. und Bibrach, H. (1995). Taschenbuch der Chemie. 17. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.
- Shanks, H. R. (1972). Growth of Tungsten Bronze Crystals by Fused Salt Electrolysis. *J. Crystal Growth*, 13/14:433-437.
- Sheldrick, G. M. (1998). SHELXL-97, a program for refining crystal structures. Universität Göttingen.
- Shuvalov, L. A. (1964). A crystallographic Classification of Ferroelectrics, Ferroelectric Phase Transformations and Peculiarities of Domain Structure, and some physical Properties of Ferroelectrics of the different Classes. *Sov. Phys. Cryst.*, 8(4):495-500.
- Smart, L. und Moore, E. (1997). Einführung in die Festkörperchemie. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden.
- Smolenskii, G. A., Krainik, N. N. (1972). Ferroelektrika und Antiferroelektrika. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Wiesbaden.
- Smolenskii, G. A., Ksendzov, Ya. I., Agranovskaya, A. I. und Popov, S. N. (1959). Dielectric polarization of solid solutions of the metaniobates of di- and trivalent metals. *Fizika Tverdogo Tela Sbornik Statei*. 2:244-250.
- Sous, S. (1995). Hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD) an Silizium- und Germanium-Einkristallen. Diplomarbeit, Universität zu Köln und Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR) Köln-Porz.
- Spitsyn, V. I., Ippolitova, E. A., Kovba, L. M., Lykova, L. N. und Leshchenko, P. P. (1982). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27[4]:464-467.
- Stade, J. (1999). Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat ( $\text{Li}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  und  $\text{Cs}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$ ). Diplomarbeit, Universität zu Köln.
- Stade, J. (2001). Dielektrische Eigenschaften von Kristallen. Vortragsskript, Universität zu Köln.



- Subbarao, E. C. und Shirane, G. (1960). Nonstoichiometry and Ferroelectric Properties of  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ -Type Compounds. *J. Chem. Phys.*, 32(6):1846-1851.
- Subhadra, K. G., Kishan Rao, K. und Sirdeshmukh, D. B. (2000). Systematic hardness studies on lithium niobate crystals. *Bull. Mater. Sci.*, 23(2):147-150.
- Sugiyama, Y., Hatakeyama, I. und Yokohama, I. (1993). Growth of *a*-axis strontium barium niobate single crystal fibers. *J. Crystal Growth*, 134:255-265.
- Takusagawa, F. und Jacobson, R. A. (1976). Crystal Structure Studies of Tetragonal Sodium Tungsten Bronzes,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . I.  $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$  and  $\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$ . *J. Solid State Chem.*, 18:163-174.
- The intergrowth tungsten bronzes. Webseite: [www.fos.su.se/~larsk/W\\_bronzes.htm](http://www.fos.su.se/~larsk/W_bronzes.htm)
- Thöne, A. (2001). Einfluß von Dotierungen auf die Einkristallzüchtung und auf ausgewählte Eigenschaften von  $\text{KNbO}_3$ . Doktorarbeit, Universität zu Köln.
- Trubelja, M. P., Ryba, E. und Smith, D. K. (1996). A study of positional disorder in strontium barium niobate. *J. Mat. Sci.*, 31:1435-1443.
- Tsurumi, T. und Hoshino, Y. (1989). Diffuse Phase Transition of Tantalum Bearing Strontium Barium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(2):278-284.
- Ulrich, J. und Kruse, M. (1989). Ultra-Micro-Hardness Measurements of Non-metallic Crystals and an Attempt for their Calculation. *Cryst. Res. Technol.*, 24:181-186.
- VanDamme, N. S., Sutherland, A. E., Jones, L., Bridger, K. und Winzer, S. R. (1991). Fabrication of Optically Transparent and Electrooptic Strontium Barium Niobate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8):1785-1792.
- Vazquez, R. A., Neurgaonkar, R. R., Ewbank, M. D. (1992). Photorefractive properties of  $\text{SBN:60}$  systematically doped with rhodium. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9(8):1416-1427.
- Voronov, V. V., Desyatкова, S. M., Ivleva, L. I., Kuz'minov, Yu. S. und Osiko, V. V. (1974). Electrical properties of strontium-barium niobate single crystals grown from a stoichiometric melt with the composition  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . *Sov. Phys. Crystallogr.*, 19(2):247-248.
- Wang, X. (1997). Phase transformation in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics. *J. Mater. Res.*, 12(3):600-603.
- Weller, M. T. (1996). Anorganische Materialien. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- West, A. R. (1992). Grundlagen der Festkörperchemie. VCH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel.
- Whipps P. W. (1972). Stability Regions for the Growth of Barium-Strontium Niobate Crystals. *J. o. Solid State Chem.*, 4:281-285.

- Wilde, J. P., Hesselink, L. und Feigelson, R. S. (1991). Diameter stabilization of Czochralski-grown  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) crystals using real-time computer control. *J. Crystal Growth*, 113:337-359.
- Wilde, J. P., Jundt, D. H., Galambos, L. und Hesselink, L. (1991). Growth of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  fibers: new results regarding orientation. *J. Crystal Growth*, 114:500-506.
- Wilke, K.-Th. und Bohm, J. (1988). Kristallzüchtung. Verl. Harry Deutsch, Thun, Frankfurt am Main.
- Wirth, V. (1999). Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen. Doktorarbeit, Universität zu Köln.
- Wöhler, F. (1824). Ueber das Wolfram. *Annalen der Physik und Chemie*, 2(12. Stück):345-358.
- Woike, T., Granzow, T., Dörfler, U., Poetsch, C., Wöhlecke, M. und Pankrath, R. (2001). Refractive Indices of Congruently Melting  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . *phys. stat. sol. (a)*, 186(1):13-15.
- Wood, I. G., Glazer, A. M. (1980). Ferroelastic Phase Transition in  $\text{BiVO}_4$ . I. Birefringence Measurements using the Rotating-Analyser Method. *J. Appl. Cryst.*, 13:217-223.
- Xia, H. R., Wang, C. J., Yu, H., Chen, H. C. und Song, Y. Y. (1996). Effect of Cu Ions on the Dipole Moments and Polarization of Strontium Barium Niobate Single Crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 31(7):889-895.
- Xu, Y. (1991). Ferroelectric Materials and Their Applications. North-Holland, Amsterdam, London, New York, Tokio.
- Yamamoto, J. K., Markgraf, S. A. und Bhalla, A. S. (1992).  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystal fibers: dependence of crystal quality on growth parameters. *J. Crystal Growth* 123:423-425.
- Zhang, P. L., Zhong, W. L., Song, Y. Y. und Chen, H. C. (1993). Tb-Doped SBN Single Crystals. *Ferroelectrics*, 142:115-120.
- Zheludev, I. S. und Shuvalov, L. A. (1956). Ferroelectric Phase Transitions and Crystal Symmetry. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1(6):537-542.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg für die Vergabe des interessanten Themas und die unermüdliche Betreuung und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit und die ständige Gesprächsbereitschaft.

Bei Herrn Dr. M. Burianek bedanke ich mich für die Durchführung der Czochralski-Kristallisationsexperimente, die umfassende Unterstützung bei den technischen Fragen der Einkristallzüchtung und die vielen lehrreichen Erklärungen und Hinweise.

Herrn J. Stade danke ich für die Durchführung der Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bzw. Doppelbrechung und für die freundlichen Erläuterungen zu Messverfahren und Interpretation.

Frau PD Dr. P. Becker danke ich für die Messungen zur thermischen Ausdehnung und die Erläuterungen bezüglich Thermoanalyse und Heitzischmikroskopie.

Ich danke Frau S. Bulut für die Durchführung der Brechwertmessungen und die Aufbereitung der Daten.

Herrn Dr. D. Klimm vom Institut für Kristallzüchtung, Berlin gilt mein Dank für die Durchführung der Hochtemperatur-DTA-Messungen.

Herrn Dr. B. O. Hildmann von der DLR Köln-Porz danke ich für die Durchführung der HRXRD-Messungen.

Herrn Dr. D. Wolf aus dem Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität zu Köln danke ich herzlich für die geduldige Einführung in die RFA-Probenpräparation.

Bei Herrn Dr. M. Klein bedanke ich mich für die Hilfe bei den Röntgenbeugungs- und RFA-Messungen und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Frau Dr. C. Wickleder aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln danke ich für die Durchführung der Absorptionsmessungen.

Bei Herrn PD Dr. M. Wickleder bedanke ich mich für die IPDS-Messungen zur Einkristallstrukturanalyse.

Ich bedanke mich bei Herrn J. Sölle aus der AG Kristallographie des Instituts für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin für die Präparation einiger Proben.

Herrn Dr. U. Dörffler danke ich für die Diskussionsbereitschaft zur Durchführung von physikalischen Messungen an tetragonalen Bronzen.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Kollegen Herrn M. Reuß für die freundlichen Hinweise, Ratschläge, Diskussionen und gelegentlichen Ablenkungen.

Ich danke Frau S. Seidel, Frau H. Sandler und Frau M. Möllering für die Unterstützung im Laboratorium.

Bei Frau M. Möllering bedanke ich mich für die Durchführung der DSC-Messungen.

Frau A. Gölden und Frau A. Katzemich danke ich für die Ermöglichung der Herstellung der Schmelztabletten für die RFA.

## Danksagung

---

Herrn Dr. H. Siegert, Herrn Dr. P. Held, Herrn G. Pillunat und Herrn A. Jensen danke ich für die große Unterstützung im EDV-Bereich.

Für die Hilfe in allgemeinen und technischen Fragen danke ich Frau I. Dorff, Herrn Schlösser und Herrn Scheid.

Bei meiner Mutter und meinen Verwandten bedanke ich mich herzlich für die Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit und auch für einige Ablenkung, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Mühlberg betreut worden.



### Teilpublikationen:

Eßer, M., Burianek, M., Mühlberg, M.  
Züchtung von Strontium-Barium-Niobat aus Schmelzlösungen  
Z. Kristallogr. Suppl. 18 (2001), 184.

Eßer, M., Burianek, M., Klimm, D., Mühlberg, M.  
Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.28$ :CBN-28)  
J. Cryst. Growth 240, 1-2 (2002), 1-5.

Eßer, M., Burianek, M., Becker, P., Stade, J., Klimm, D., Hildmann, B. O., Mühlberg, M.  
Züchtung und Charakterisierung von einkristallinem Calcium-Barium-Niobat (CBN)  
Z. Kristallogr. Suppl. 19 (2002), 37.

### Kurzzusammenfassung

In dieser im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 549 *Azentrische Kristalle* geförderten Arbeit wurden Experimente zur Synthese, Phasenanalyse und erstmaligen Einkristallzüchtung der neuartigen tetragonalen Wolframbronze Calcium-Barium-Niobat (CBN) durchgeführt. Dabei wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Kristallisation verschiedener, überwiegend hochschmelzender ( $T_s \geq 1400\text{ °C}$ ) tetragonaler Bronzen (darunter CBN) aus „arteigenen“ (dieselben Kationen enthaltenden) Tetraborat-Schmelzlösungsmitteln
- Aufklärung des Existenzbereichs (Ca/Ba-Verhältnis) der Bronze CBN mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Thermische Analyse (DTA)
- Einkristallzüchtung von CBN nach dem Czochralski-Verfahren
- Grundcharakterisierung des einkristallinen Materials

Es hat sich gezeigt, dass Kristallite von Calcium-Barium-Niobat bei Abkühlversuchen aus den tetraborathaltigen Schmelzlösungen erhältlich sind. Die einen säuligen Habitus aufweisenden Kristalle sind farblos-transparent, hochglänzend, optisch homogen und bis zu einige Zentimeter lang. Wie RFA-Messungen an den Kristallen zeigen, liegt der Existenzbereich der Phase Calcium-Barium-Niobat ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) zwischen 20 und 40 Mol% Ca ( $x = 0,2$  bis  $0,4$ ) und ist damit deutlich eingeschränkter als jener der homologen Phase Strontium-Barium-Niobat (SBN,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  mit  $x = 0,2$  bis  $0,8$ ). Dieser Befund deutet auf ein unterschiedliches kristallchemisches Verhalten von Ca und Sr in der Wolframbronzestruktur hin. Offensichtlich kann Ca im Gegensatz zu Sr die größeren A2-Lücken der Struktur nicht besetzen, wodurch maximal 40 Mol% Ca eingebaut werden können. Den Ergebnissen der thermischen Analyse zufolge stellt CBN ein Mischkristallsystem mit sehr kleiner Aufspaltung zwischen Solidus- und Liquiduskurve dar. Die Solidustemperatur der Phase steigt mit zunehmendem Ca-Gehalt von  $1460\text{ °C}$  (extrapolierte Onset-Temperatur) für CBN-21 ( $x = 0,21$ ) auf  $1542\text{ °C}$  für CBN-37 an. Unter Verwertung der Ergebnisse der Kristallisations-Vorversuche konnten erstmals große Einkristalle von CBN-28 ( $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Die mit Keimmaterial aus SBN-61 und CBN-28 in verschiedenen Züchtungsrichtungen (u.a.  $[001]$  und  $[hk0]$ ) durchgeführten Züchtungsversuche lieferten CBN-Kristalle mit dem typischen Habitus (24 Facetten) der tetragonalen Bronzen. Insbesondere konnte ein in  $[001]$ -Richtung gezüchteter rissfreier Kristall (5,3 cm lang, 1 cm Durchmesser) und ein in  $[hk0]$ -Richtung gezüchteter birnenförmiger Kristall von ca.  $1\text{ cm}^3$  Volumen erhalten werden. Die Charakterisierung des einkristallinen Materials der neuartigen Bronze CBN erstreckte sich neben der Bestimmung grundlegender Parameter wie optischer Charakter, Härte, Dichte, Absorptionsverhalten und Brechwerten v. a. auf die Ermittlung der Phasenübergangstemperatur (PU) des ferroelektrischen Phasenübergangs. Die hierzu herangezogenen Verfahren (dielektrische Messungen, Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung, Dilatometrie und Differentielle Raster-Kalorimetrie) ergeben einen Wert zwischen  $250$  und  $285\text{ °C}$  für die PU. Diese liegt damit ca.  $200\text{ °C}$  höher als die PU des bekannten SBN-61. Die zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeit zeigt, dass CBN trotz Unterschieden bei der Phasenübergangstemperatur und einigen anderen Eigenschaften dem bekannten SBN in vielerlei Hinsicht ähnelt. CBN und SBN sind daher nicht isoliert zu betrachten, sondern eventuell als Glieder eines wesentlich größeren Existenzfeldes interessanter tetragonaler Bronzen im Phasenfeld Calciumniobat – Strontiumniobat – Bariumniobat anzusehen.

## Abstract

This work which was supported by the DFG-Graduiertenkolleg 549 *Azentrische Kristalle* is dealing with the novel tetragonal tungsten bronze calcium barium niobate (CBN). The experimental investigations have been included synthesis, phase analysis and at the first time single crystal growth. The complete program was characterized by the following steps:

- Investigation of the crystallisation behaviour of several tetragonal tungsten bronzes (including CBN) from „specific“ high temperature tetraborate fluxes (containing the same cations).
- Determination of the existence region of the bronze CBN by means of powder diffraction and X-ray fluorescence analysis
- Thermal analysis (DTA)
- Single crystal growth of CBN by the Czochralski method
- Basic characterization of the single-crystalline material

Highly transparent rod-like calcium barium niobate crystals obtained from high temperature tetraborate fluxes are nearly colourless, optically homogeneous and have a length of a few of cm. The investigation of the crystals with the X-ray fluorescence analysis has shown that the phase CBN ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) only exists between 20 and 40 mol% ( $x = 0.2$  to  $0.4$ ) Ca-content which is distinctly smaller than the existence region of the corresponding phase strontium barium niobate (SBN,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  with  $x = 0.2$  to  $0.8$ ). This should be caused by a different chemical behaviour of Ca and Sr in the tungsten bronze type (TTB) structure. Obviously, calcium atoms in difference to strontium atoms cannot occupy the big type A2 voids of the bronze structure. Therefore, the TTB structure is fulfilled by Ca/Ba ratio of 40/60. High temperature differential thermal analysis shows that CBN is a solid solution system with a very small difference between the liquidus and solidus line of 4 - 8 K. The melting of CBN is increasing with higher Ca-contents.  $\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.79}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-21) melts at 1460 °C (extrapolated onset temperature) and  $\text{Ca}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN-37) melts at 1542 °C. Using the experiences of the flux experiments it was possible to grow large single crystals of CBN-28 ( $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) from the melt by the Czochralski method. Rod-like crystals of SBN-61 or CBN-21 with different crystallographic orientation (including [001] und [hk0]) were used for seeding. In particular it was possible to grow a crack-free [001]-orientated crystal (5.3 cm length and 1 cm diameter) with the typical 24 facettes and a pear-shaped [hk0]-orientated crystal with a volume of about 1 cm<sup>3</sup>. The characterization of the single crystalline material of the novel tungsten bronze CBN was focused on basic properties such as optical character, hardness, density, light absorption behaviour, refractive coefficients and especially the investigation of the ferroelectric phase transition temperature. By using different methods of investigation (dielectric measurements, temperature dependence of the birefringence, thermal expansion and differential scanning calorimetry) the transition temperature was found to be in the range of 250 to 285 °C. It is nearly 200 °C higher than the transition temperature of well-known SBN-61. In summary, the results of this work show that CBN is similar to the well-known SBN except for the transition temperatures and some other properties. CBN and SBN seem to be parts of a substantially greater existence region of interesting tungsten bronzes in the three-components system calcium niobate – strontium niobate – barium niobate and should not be considered as isolated phases.